



**Catarina Fonseca  
Leal da Silva**

**Partículas em suspensão no ar interior do Metro do  
Porto**



**Catarina Fonseca  
Leal da Silva**

**Partículas em suspensão no ar interior do Metro do  
Porto**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e da Doutora Célia dos Anjos Alves, Investigadora Principal do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha família pelo apoio

## **o júri**

presidente

**Prof. Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva**

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogais

**Prof. Doutor Luís Miguel Moura Neves de Castro**

Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior de Engenharia de Coimbra

**Prof. Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira**

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Aos meus orientadores pelo apoio e paciência e à Professora Teresa Nunes pelo apoio no laboratório.

Aos meus familiares, colegas e amigos que acreditaram em mim durante este percurso.

Aos meus pais e irmão João que me acompanham e apoiam mesmo quando é mais complicado.

*Ao Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua do Consejo Superior de Investigaciones Científicas (IDAEA-CSIC)*

Ao projeto CLICURB - Qualidade da atmosfera urbana, alterações climáticas e resiliência (EXCL/AAG-MAA/0383/2012)

## palavras-chave

Aerossol interior, carbono orgânico, carbono elementar, qualidade do ar interior, metro.

## resumo

Nos últimos anos, a salvaguarda de uma boa qualidade do ar tem vindo a adquirir cada vez mais importância, principalmente nos ambientes urbanos onde se verifica um crescimento populacional que implica um aumento de tráfego rodoviário. O metro, como transporte público, permite a atenuação do tráfego rodoviário e, por ser elétrico (invés de recorrer a um combustível fóssil) promove também uma melhoria da qualidade do ar. Com o intuito de cativar o uso deste transporte público, torna-se imperativo garantir padrões ambientais deste serviço, nomeadamente em termos da qualidade do ar interior (QAI).

O presente trabalho propõe-se a avaliar a qualidade do ar interior numa plataforma do sistema do Metro do Porto através da monitorização simultânea de  $PM_{2,5}$  na estação do Bolhão e na estação (exterior) de qualidade do ar de Francisco Sá Carneiro – Campanhã e do seu conteúdo carbonoso. As amostragens decorreram entre 28 de outubro e 13 de novembro de 2014, durante períodos de 19 horas.

A análise dos filtros amostrados foi realizada através do método gravimétrico, para a determinação da concentração de  $PM_{2,5}$ , e conteúdo carbonoso (CO e CE) pelo método termo-ótico por transmitância.

As concentrações resultantes da monitorização de  $PM_{2,5}$  na plataforma do metro do Porto foram 3 vezes superiores às recolhidas no exterior ( $113,6 \pm 60,2$  e  $34,0 \pm 15,6 \mu g/m^3$ , respetivamente), mas o conteúdo carbonoso proveniente dos dois ambientes foi semelhante,  $11,2 \pm 7,5 \mu g/m^3$  na plataforma e  $13,0 \pm 8,4 \mu g/m^3$  no exterior. Os resultados obtidos sugerem que o ambiente exterior é a principal fonte de carbono no interior. Tanto o ar exterior como o interior ultrapassaram o valor limite de  $PM_{2,5}$  para a salvaguarda da saúde e ambiente, sendo a concentração no interior 10 vezes superior a este.

Foi também determinado o rácio CO/CE, que permitiu identificar a presença de fontes não frescas de carbono ( $CO_{\text{secundário}}$ ) nas amostras recolhidas, bem como a possível predominância de utilização de veículos a *diesel* na cidade do Porto.

O presente estudo sobre a QAI no Metro do Porto expõe a necessidade da execução de mais campanhas de monitorização de modo a possibilitar o desenvolvimento de meios de controlo de emissões e melhoramento da QAI neste meio.

## keywords

Indoor aerosol, organic carbon, elemental carbon, indoor air quality, subway systems.

## abstract

In the past few decades, the study of indoor air quality has been developing an important role in the urban areas where the tendency for population growth has been increasing, and with it, road traffic. Subway systems, as a public transportation service, have played an important role in the decrease of road traffic flow and, because it's an electric vehicle (instead of using fossil fuel), also in the air quality. Nonetheless, it is important to guarantee good environmental standards of this mean of transportation, namely in terms of indoor air quality (IAQ), to appeal the public.

The main aim of this dissertation is to evaluate the IAQ of an underground platform of Oporto's subway system through the simultaneous PM<sub>2,5</sub> monitoring at the Bolhão station and the Francisco Sá Carneiro – Campanhã air quality station (outdoors) and its carbonaceous fraction. The measuring campaign took place between the 28<sup>th</sup> of October and 13<sup>th</sup> of November 2014, in 19 hour periods.

The PM<sub>2,5</sub> content in the sampled filters was determined by the gravimetric method and its carbonaceous concentration (OC and EC) was analyzed by a thermo-optical by transmittance method.

The concentrations that resulted from the monitoring of PM<sub>2,5</sub> at the subway's platform were 3 times higher to those observed outdoors ( $113,6 \pm 60,2$  and  $34,0 \pm 15,6$  mg/m<sup>3</sup>, respectively). The obtained results suggest that the main source of carbonaceous aerosol in the subway system is the outside air. In both cases, indoor and outdoor, the limit value of PM<sub>2,5</sub> concentrations for the protection of the environment and human health was exceeded, mostly by the indoor environment where this value was 10 times higher.

The presence of OC<sub>sec</sub> in the examined samples was identified by the study of the CO/CE ratio, and that same ratio suggests the possibility that diesel vehicles are more common in the Oporto area (instead of gasoline ones).

The necessity of conducting more studies about the IAQ of the Oporto's subway system was highlighted by the present study as a tool to develop more means of emission control and overall improvement of the air quality in that environment.

## Índice

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	ENQUADRAMENTO E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	1
1.2	AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS .....	3
1.2.1	Aerossóis carbonosos .....	6
1.3	AR INTERIOR .....	12
1.3.1	Qualidade do ar interior em redes de metropolitano .....	15
1.4	EFEITOS DOS AEROSSÓIS NA SAÚDE E NO AMBIENTE .....	19
1.5	LEGISLAÇÃO .....	21
1.6	OBJETIVOS .....	22
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>23</b>
2.1	O METRO DO PORTO.....	23
2.2	CARACTERIZAÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM .....	24
2.3	MÉTODO DE AMOSTRAGEM .....	26
2.4	MÉTODO TERMO-ÓTICO.....	28
2.4.1	Calibração .....	33
2.4.2	Limitações na análise pelo método termo-ótico .....	34
2.5	MÉTODO DE CÁLCULO.....	35
2.5.1	Concentração de carbono (CO, CE e CT) amostrado .....	36
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>39</b>
3.1	CONCENTRAÇÕES DE PM <sub>2,5</sub> E COMPONENTES CARBONOSOS.....	39
3.2	RÁCIOS CO/CE .....	43
3.3	OUTROS ESTUDOS .....	44
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>47</b>
<b>5</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>49</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>55</b>
	<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>57</b>
	<b>APÊNDICE C.....</b>	<b>59</b>
	<b>APÊNDICE D .....</b>	<b>61</b>



## Índice de figuras

FIGURA 1 – MOVIMENTOS DOS AEROSSÓIS NA ATMOSFERA. ....	4
FIGURA 2 – PRINCIPAIS MECANISMOS DE ENTRADA DE AR EXTERIOR NO INTERIOR. ....	13
FIGURA 3 – EXEMPLO DE PSD, NO SISTEMA METROPOLITANO DE BARCELONA. ....	18
FIGURA 4 – LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DA ESTAÇÃO DO BOLHÃO. ....	24
FIGURA 5 – LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DA ESTAÇÃO DE FRANCISCO SÁ CARNEIRO – CAMPANHÃ ....	26
FIGURA 6 – AMOSTRADORES DE ALTO CAUDAL INSTALADOS NA ESTAÇÃO DO BOLHÃO. ....	26
FIGURA 7 – ZONA DE FRACIONAMENTO INICIAL, ZONA DOS FILTROS, MOTOR E MÓDULO ELETRÓNICO DE CONTROLO. ....	27
FIGURA 8 – ESTAÇÃO DE FRANCISCO SÁ CARNEIRO – CAMPANHÃ DA REDE DE QUALIDADE DO AR DA ÁREA METROPOLITANA DO PORTO E UM AMOSTRADOR DE ALTO CAUDAL. ....	28
FIGURA 9 – ANALISADOR TERMO-ÓTICO DESENVOLVIDO PELO DEPARTAMENTO DE AMBIENTE E ORDENAMENTO DA UNIVERSIDADE DE AVEIRO. ....	29
FIGURA 10 – ESQUEMA DO SISTEMA DE ANÁLISE DO CARBONOSO PARTICULADO. ....	30
FIGURA 11 – PROGRAMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS, LAB VIEW. ....	32
FIGURA 12 – GRÁFICO MODELO DE UM CICLO DE ANÁLISE DO TERMO-ÓTICO. ....	32
FIGURA 13 – ALGUNS DOS FILTROS APÓS A ANÁLISE NO TERMO-ÓTICO. ....	34
FIGURA 14 – EXEMPLO DE GRÁFICO COM INTERFERÊNCIAS ÓTICAS. ....	35
FIGURA 15 – CONCENTRAÇÃO DE $PM_{2,5}$ E CT DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS NA PLATAFORMA DA ESTAÇÃO E NO EXTERIOR. ....	40
FIGURA 16 – COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS OBTIDAS PARA OS DIAS ÚTEIS E FIM DE SEMANA. ....	41
FIGURA 17 – RÁCIOS CO/CE DAS AMOSTRAS DA PLATAFORMA DA ESTAÇÃO E DO EXTERIOR. ....	43
FIGURA 18 – RETA DE CALIBRAÇÃO DO CAUDAL. ....	55
FIGURA 19 – RETA DE CALIBRAÇÃO DA QUANTIFICAÇÃO DE CARBONO. ....	55
FIGURA 20 – BOXPLOT DA RAZÃO CO/CE. ....	59
FIGURA 21 – COMPORTAMENTO DA TEMPERATURA E PRECIPITAÇÃO DURANTE OS DIAS DE AMOSTRAGEM. ....	61

## Índice de tabelas

TABELA 1 – PRINCIPAIS POLUENTES E FONTES EMISSORAS.....	12
TABELA 2 – RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS. ....	39
TABELA 3 – SIGNIFICÂNCIA NA DIFERENÇA ENTRE AS MÉDIAS DE CONCENTRAÇÃO NOS DIAS ÚTEIS E FINS DE SEMANA.....	41
TABELA 4 - CORRELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES NO INTERIOR E NO EXTERIOR PARA CT, CO E CE.....	42
TABELA 5 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE PM <sub>2,5</sub> DE DIFERENTES SISTEMAS DE METROPOLITANO COM PLATAFORMAS EM PROFUNDIDADE.....	45
TABELA 6 - CONCENTRAÇÕES DE PM <sub>2,5</sub> REGISTRADAS NOS DIAS DE AMOSTRAGEM PARA O AR EXTERIOR. ....	61

## Lista de Abreviaturas

APA	Agência Portuguesa do Ambiente
CC	Carbono carbonatado ou carbonato
CE	Carbono elementar
CN	Carbono negro
CO	Carbono orgânico
COP	Carbono orgânico pirolítico
COSA	Carbono orgânico particulado solúvel em água
CT	Carbono total
DAO	Departamento de Ambiente e Ordenamento
HV1	Amostrador de partículas de alto caudal 1 ( <i>High-Volume 1</i> )
HV2	Amostrador de partículas de alto caudal 2 ( <i>High-Volume 2</i> )
IARC	Agência Internacional para Investigação do Cancro (do inglês <i>International Agency for Research on Cancer</i> )
IDAEA-CSIC	Instituto de Avaliação Ambiental e Estudos da Água do Conselho Superior de Investigações Científicas (do espanhol <i>Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua do Consejo Superior de Investigaciones Científicas</i> )
ISIAQ	Sociedade internacional da qualidade do ar interior e clima (do inglês <i>International Society of Indoor Air Quality and Climate</i> )
OMS	Organização Mundial de Saúde
PM	Partículas em suspensão ou matéria particulada (do inglês <i>Particulate Matter</i> )
PM <sub>10</sub>	Partículas de diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 10 µm
PM <sub>2,5</sub>	Partículas de diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 2,5 µm
PSD	Portas de plataforma (do inglês <i>Platform Screening Doors</i> )
QAI	Qualidade do ar interior
SBS	Síndrome do edifício doente (do inglês <i>sick building syndrome</i> )

T                      Temperatura (°C)

TOR                  Técnica de termo-ótico por refletância

TOT                  Técnica de termo-ótico por transmitância

*et al*                  E outros (do latim *et alia*)

*etc.*                  E os restantes, e outras coisas mais (do latim *et cetera*)



## 1 Introdução

Este capítulo inicia-se com um breve enquadramento sobre a temática abordada e o interesse para a realização deste estudo. De seguida apresenta-se uma curta revisão sobre aerossóis atmosféricos, mais especificamente os aerossóis carbonosos, as suas principais fontes e os principais métodos para a sua determinação. Posteriormente, é exposta num breve tópico a importância do estudo da qualidade do ar interior, os efeitos que esta produz no meio e a principal legislação envolvida. Para finalizar, são expostos os principais objetivos deste trabalho.

### 1.1 Enquadramento e estrutura da dissertação

A análise da qualidade do ar tem vindo a desempenhar um papel cada vez mais importante, não só para o estudo do meio ambiente, mas também devido ao impacto que esta tem no meio social (saúde) e económico. Segundo a ISIAQ (*International Society of Indoor Air Quality and Climate*), a qualidade do ar é um indicador dos tipos e quantidades de poluentes no ar que poderão causar desconforto ou apresentar riscos para a saúde humana, animal ou danos na vegetação. Esta é frequentemente associada à concentração no ar de um ou mais poluentes (expressa pela média da concentração num período de tempo). Isto é, o termo “qualidade do ar” refere-se às características químicas, físicas e biológicas do ar e caracteriza o estado de poluição atmosférica que resulta em situações de risco tanto para a saúde humana como para o ambiente.

Nos últimos anos, a salvaguarda de uma boa qualidade do ar tem vindo a adquirir cada vez mais importância, principalmente nos ambientes urbanos onde se verifica um crescimento populacional que implica um aumento de tráfego rodoviário, entre outras fontes poluentes. No entanto, os níveis atuais de poluição atmosférica continuam a causar impactos não só na saúde humana mas também nos ecossistemas (Guerreiro *et al.*, 2014). A Organização Mundial de Saúde (OMS) estimou que, em 2013, cerca de 62% da população portuguesa vivia em áreas urbanas (Organização Mundial de Saúde & Nações Unidas, 2015).

Atualmente, a maior parte da população num meio urbano ocupa uma grande percentagem (80-90%) do seu tempo em espaços interiores (casa, transportes, emprego, *etc.*), o que torna os impactos causados pela poluição atmosférica interior especialmente importantes. A OMS estimou que os níveis de poluição atmosférica, tanto em ambientes exteriores como interiores, causaram aproximadamente 3,7 milhões de mortes prematuras em 2012 (Organização Mundial de Saúde, 2014). Em Portugal, as infeções respiratórias representam a terceira maior razão de morte

prematura, representando cerca de 6,4% no ano de 2012 (antecedida por acidente vascular cerebral (13,2%) e doença arterial coronária (8,6%)) (Organização Mundial de Saúde & Nações Unidas, 2015).

Os sistemas de transporte públicos apresentam uma área de principal interesse no estudo da qualidade do ar interior (QAI) devido ao elevado número de utilizadores que a eles recorrem no dia-a-dia como meio de ligação casa-trabalho e vice-versa. As redes de metro, em especial, têm vindo a suscitar grande curiosidade neste tipo de estudos devido às discrepâncias entre a qualidade do ar observada nestas infraestruturas de transporte relativamente à qualidade do ar observada no exterior.

O aerossol atmosférico, visto como um elemento determinante da qualidade do ar, cativa um interesse especial nos estudos de poluição atmosférica. Com o intuito de salvaguardar as condições de saúde humana, o estudo destes aerossóis, principalmente em ambientes interiores, torna-se fundamental. Assim, conhecer as fontes e composição destes aerossóis constitui uma mais-valia no desenvolvimento de meios e medidas para controlar, prevenir e mitigar os seus efeitos nocivos.

O aerossol carbonoso é visto como um dos principais componentes do aerossol atmosférico e o seu estudo pode vir a dar respostas sobre a origem das partículas. Regularmente dividido em duas frações (carbono orgânico e carbono elementar), o aerossol carbonoso pode ser monitorizado em ambientes interiores e exteriores em simultâneo com o objetivo de estudar a origem da matéria carbonácea das partículas analisadas de modo a optar por políticas e medidas que permitam a proteção destes ambientes.

O carbono orgânico (CO) pode apresentar origem primária, quando resulta de atividades antropogénicas como a queima de combustíveis, ou de fontes naturais como a libertação para a atmosfera de pólenes ou esporos; ou ter origem secundária quando é formado através de reações atmosféricas que resultam em processos de conversão gás-partícula. O carbono elementar (CE), também designado por carbono negro, resulta de emissões diretas para a atmosfera durante a combustão incompleta de biomassa e combustíveis fósseis.

A presente dissertação teve como foco a composição química do aerossol numa rede de metropolitano. Procedeu-se à amostragem simultânea de  $PM_{2,5}$  numa estação de metro do Porto e numa estação de qualidade do ar da mesma cidade, amostras essas que foram posteriormente analisadas com o recurso a um método termo-ótico desenvolvido pelo Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

A dissertação presente encontra-se dividida em quatro capítulos. O primeiro capítulo corresponde à introdução, onde é feito o enquadramento e uma revisão global sobre os aerossóis atmosféricos, explorando-se com mais atenção as frações carbonosas, as suas principais fontes, métodos de determinação e impactos no ambiente e saúde, bem como a principal legislação envolvida, terminando com os objetivos definidos para este trabalho. No segundo capítulo são apresentados os métodos aplicados para cumprir os objetivos definidos e, portanto, engloba uma breve descrição dos locais onde foram recolhidas as amostras, o método de amostragem aplicado, uma exposição compreensiva do método termo-ótico utilizado para a análise do conteúdo CO/CE e os métodos de cálculo utilizados no tratamento dos dados obtidos. No terceiro capítulo são expostos os resultados obtidos e a sua discussão. O capítulo cinco encerra esta dissertação com as conclusões gerais sobre o trabalho realizado.

## **1.2 Aerossóis atmosféricos**

A ocorrência do aerossol atmosférico representa um dos indicadores mais importantes de poluição atmosférica. O aerossol é definido como a suspensão de pequenas partículas sólidas ou líquidas num gás com dimensões superiores aos nanómetros (nm) mas inferiores às centenas de micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) em diâmetro e incluem as poeiras, fumos, cinzas, nevoeiros e *sprays* (Alves, 2005; Pöschl, 2005).

A partir do século XVIII, o interesse científico pelos aerossóis atmosféricos começou a manifestar-se com o objetivo de conhecer as suas fontes, propriedades, contribuição para a poluição atmosférica e efeitos das condições atmosféricas na sua constituição, de modo a possibilitar o desenvolvimento de meios de controlo de emissões e medidas de mitigação e prevenção.

As fontes do aerossol atmosférico podem designar-se como fontes primárias e secundárias. As partículas de origem primária (aerossol primário) são aquelas emitidas diretamente por fontes naturais ou antropogénicas (tráfego automóvel, aquecimento doméstico, atividades industriais, erupções vulcânicas, fogos florestais, *spray* marinho, alguns materiais biológicos, *etc.*). As de origem secundária (aerossol secundário) são as formadas na atmosfera por processos de conversão gás-partícula (formação de partículas novas por nucleação e condensação de gases precursores) (Seinfeld & Pandis, 1998), podendo atribuir-se, quanto à composição, três categorias principais distintas: aerossóis de sulfato, aerossóis de nitrato e aerossóis orgânicos secundários (Alves, 2001). Uma vez emitidos, os aerossóis são eventualmente removidos da atmosfera por



processos de deposição seca (na superfície terrestre) ou deposição húmida (incorporação nas gotas das nuvens ou da precipitação chuva) (Pöschl, 2005) (ver Figura 1).

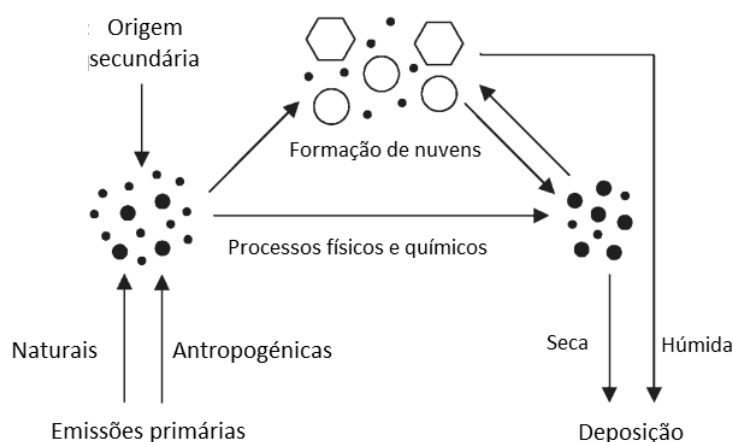


Figura 1 – Movimentos dos aerossóis na atmosfera. (adaptado de Pöschl, 2005)

Uma vez emitidos para a atmosfera, os aerossóis podem alterar o seu tamanho e composição por condensação ou evaporação, coagulação com outras partículas, reações químicas, *etc.* (Seinfeld & Pandis, 1998). Portanto, são vários os fenómenos naturais nos quais os aerossóis atmosféricos intervêm, como na formação de nuvens e precipitação, no balanço radiativo da atmosfera, na visibilidade, nas permutas entre o oceano e troposfera e em eventuais modificações na camada de ozono (Alves, 2005).

Para melhor determinar o efeito que as partículas (PM) produzem no ambiente e saúde torna-se importante estudá-las de acordo com as suas propriedades, como o tamanho e a composição química. Estes parâmetros, no entanto, são muito variáveis tanto no tempo como no espaço dependendo das suas fontes de emissão e condições atmosféricas (Guerreiro *et al.*, 2014; Pöschl, 2005).

De acordo com o seu tamanho, as partículas podem ser divididas em grosseiras, quando apresentam o diâmetro aerodinâmico equivalente superior a  $2,5\ \mu\text{m}$ , finas se esse for inferior a  $2,5\ \mu\text{m}$  e ainda ultrafinas quando inferiores a  $0,1\ \mu\text{m}$ . Por norma, as partículas geradas por combustão (produção de energia elétrica, automóveis, biomassa) podem variar entre os poucos nm e  $1\ \mu\text{m}$ , enquanto que poeiras, pólenes e sais marinhos apresentam tamanhos superiores a  $1\ \mu\text{m}$ . Outros materiais produzidos na atmosfera através de processos fotoquímicos são geralmente encontrados em partículas com tamanho inferior a  $1\ \mu\text{m}$  (Seinfeld & Pandis, 1998).

As PM mais estudadas a nível de controlo da qualidade do ar têm vindo a ser aquelas com diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ). Mais recentemente, o controlo da qualidade do ar passou a incluir o estudo de partículas com diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ). Estudos feitos a nível europeu (Guerreiro *et al.*, 2014) revelam que apesar da tendência nos últimos anos (2006 a 2011) tenha sido a diminuição da concentração de  $\text{PM}_{10}$  na atmosfera, o mesmo não se reflete para as  $\text{PM}_{2,5}$ <sup>1</sup>.

Em termos de composição química, os componentes predominantes nas PM são os iões sulfato, nitrato, amónio, sal marinho, compostos orgânicos e carbono elementar (Seinfeld & Pandis, 1998; Pöschl, 2005).

No ambiente urbano, a fração fina do aerossol consiste numa mistura de emissões primárias que são provenientes de indústrias, transportes, produção de energia elétrica e fontes naturais e material secundário (composto por sulfato, nitratos, amónio e compostos orgânicos) que é formado através de mecanismos de conversão gás-partícula. Por sua vez, a fração grosseira do aerossol urbano advém de processos mecânicos consistindo, então, em poeiras do solo, sais marinhos, cinzas volantes, *etc.* (Seinfeld & Pandis, 1998).

O estudo do conteúdo carbonoso nas partículas tem vindo a assumir um papel importante visto representar uma grande fração da massa da PM e proporcionar informação sobre a origem dessas partículas. Os valores de estudos anteriores variam consoante o ambiente em análise, no entanto, em geral, estima-se que no meio exterior 10 a 43% da massa de  $\text{PM}_{10}$  e 21 a 78% da massa de  $\text{PM}_{2,5}$  seja conteúdo carbonoso (Cao *et al.*, 2005; Pio *et al.*, 2011).

Por se tratar de espécies com fortes fontes locais no meio urbano, os padrões de concentração de carbono orgânico e elementar são frequentemente determinados pela intensidade de emissão e mistura atmosférica. Assim, durante as primeiras horas da manhã estas espécies apresentam maiores concentrações uma vez que durante a noite a mistura atmosférica tende a ser menor. Ou seja, é expectável que as concentrações do conteúdo carbonoso atinjam um pico durante a hora de ponta da manhã, no entanto, na hora de ponta ao final da tarde estas concentrações serão consideravelmente mais baixas uma vez que ocorreu uma maior mistura durante o dia (ainda que as emissões do tráfego sejam semelhantes em ambos os casos) (Seinfeld & Pandis, 1998).

---

<sup>1</sup> A ter em conta que a informação disponível de  $\text{PM}_{2,5}$  é muito inferior a nível espacial e temporal comparativamente à de  $\text{PM}_{10}$  (Guerreiro *et al.*, 2014).

### 1.2.1 Aerossóis carbonosos

As partículas carbonosas são um subproduto da combustão de combustíveis líquidos ou gasosos. As partículas formadas deste modo são designadas por “fuligem” e são aglomerados de partículas carbonosas pequenas e aproximadamente esféricas (Seinfeld & Pandis, 1998).

O material carbonoso comumente associado à fração fina dos aerossóis atmosféricos, carbono particulado, é composto por uma mistura complexa de substâncias que contêm átomos de carbono e é usualmente classificado em carbono elementar (CE), carbono orgânico (CO) e carbono carbonatado (CC) ou simplesmente carbonato (Carvalho *et al.*, 2006; Bae *et al.*, 2007). A soma do CO com CE e CC denomina-se carbono total (CT).

O aerossol carbonoso produz impactos relevantes como a redução de visibilidade, forçamento radiativo, efeitos adversos na saúde humana, *etc.* (Chu, 2005). Por identificar-se como um dos principais constituintes da massa de partículas em suspensão a sua análise desempenha uma importante função no estudo da qualidade do ar, principalmente em ambientes urbanos.

As frações de carbonato são primárias com origem no solo e encontram-se em partículas de maiores dimensões. Deste modo, a quantidade percentual de CC em PM<sub>10</sub> é geralmente diminuta e, por isso, desprezável (Carvalho *et al.*, 2006). Posto isto, para o desenvolvimento deste trabalho esta fração da matéria carbonácea não foi contabilizada.

O CE, também denominado carbono negro (CN), é característico pela sua estrutura semelhante à da grafite, por absorver fortemente no visível, infravermelho e ultravioleta próximos e não volatilizar em condições ambientais (Afonso *et al.*, 2004; Castro, 1997) e é predominantemente emitido diretamente para a atmosfera por processos de combustão.

O CO pode ser emitido diretamente para a atmosfera (CO<sub>primário</sub>) ou pode ser formado *in situ* pela condensação de produtos de baixa volatilidade resultantes da foto-oxidação de hidrocarbonetos (CO<sub>secundário</sub>) (Seinfeld & Pandis, 1998).

Tanto o CE como o CO desempenham papéis importantes e afetam o clima e a saúde como resultado das suas características físicas químicas.

#### **Carbono elementar**

A formação de CE ocorre a temperaturas elevadas, através de processos que envolvem a pirólise de materiais carbonáceos, levando a uma redução dos hidrocarbonetos a uma estrutura próxima

da grafite, verificando-se tanto na fase gasosa ou envolvendo partículas líquidas ou sólidas de material carbonoso. O CE resulta então de emissões diretas para a atmosfera durante a combustão incompleta de combustíveis fósseis (como por exemplo, transportes), ou biomassa (como por exemplo, incêndios florestais e queima industrial) (Bae *et al.*, 2007; Cerqueira *et al.*, 2004). A queima de lenha e os automóveis a *diesel* são fontes que se destacam por emitirem maiores quantidades de CE por unidade de combustível queimado, sendo que as últimas são facilmente visíveis e têm sido objetivo de vários estudos (Seinfeld & Pandis, 1998). O CE é um bom traçador para emissões provenientes da combustão de combustíveis fósseis, nomeadamente as emissões urbanas do transporte rodoviário. As outras fontes de CE como a queima de biomassa emitem a uma taxa muito inferior, tornando-se relevantes durante o inverno em áreas rurais e residenciais (devido à queima de lenha) e durante incêndios (Pio *et al.*, 2011).

Apesar de serem habitualmente usados como sinónimos, os termos CN e CE têm características distintas, sendo que o carbono negro representa todo o carbono com cor negra (podendo também incluir a fração corada do carbono orgânico) enquanto o termo carbono elementar faz referência às características da reatividade físico-químicas das partículas carbonosas, identificando o carbono que não volatiliza abaixo de uma determinada temperatura (550 °C) (Almeida, 2009; Cerqueira *et al.*, 2004).

Existem ainda outros termos menos usuais como carbono grafítico, utilizado por possuir uma estrutura próxima da grafite, carbono refratário, por num processo de oxidação e volatilização constituir a última fração a volatilizar ou, ainda, carbono não extraível, por constituir a fração mais dificilmente atacada por ácidos ou solventes. As diferentes definições não representam exatamente a mesma fração do aerossol carbonoso, existindo ligeiras diferenças entre elas que surgem em consequência da sua determinação analítica ser efetuada com técnicas distintas (Castro, 1997). Por exemplo, o termo CN é geralmente utilizado para descrever processos que envolvam radiação (óticos) e o termo CE encontra-se associado a métodos térmicos (Almeida, 2009; Cerqueira *et al.*, 2004).

A elevada inércia química desta forma de carbono apresenta propriedades adsorptivas e catalíticas que lhe confere uma função importante no transporte e transformação de poluentes ao nível da troposfera. Trata-se também do constituinte atmosférico com a maior absorção específica da radiação solar incidente, contribuindo significativamente para o forçamento climático provocado pelas partículas do aerossol (Cerqueira *et al.*, 2004).

O CE, devido às suas características, é um composto com elevados tempos de residência na atmosfera (aproximadamente uma semana) e que pode ser transportado até milhares de quilómetros de distância da sua fonte nesse tempo, o que lhe permite ser um bom indicador da atividade antropogénica e servir para estudos dos processos de transporte atmosférico de longa distância (de la Campa *et al.*, 2009).

As concentrações de CE em áreas rurais e remotas variam, usualmente, entre 0,2 e 2,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e entre 1,5 e 2,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  nas áreas urbanas. Apesar de apresentar uma contribuição relativamente pequena para a massa das partículas, devido à sua capacidade para absorver luz e à sua toxicidade, o CE é um componente importante da matéria particulada atmosférica (Seinfeld & Pandis, 1998).

### **Carbono orgânico**

A componente orgânica das partículas do ambiente tanto em áreas poluídas como remotas é uma mistura complexa de centenas de compostos orgânicos. A maioria dos estudos refere-se à concentração de CO simplesmente como a concentração de carbono ( $\mu\text{g}(\text{C})/\text{m}^3$ ) e desprezam o contributo para a massa do aerossol de outros elementos (nomeadamente o oxigénio, hidrogénio e azoto) dos componentes do aerossol orgânico (Seinfeld & Pandis, 1998).

Como já foi referido, o carbono orgânico pode ser dividido em duas categorias:  $\text{CO}_{\text{primário}}$  e  $\text{CO}_{\text{secundário}}$ . O carbono orgânico particulado incorpora um grande número de compostos que variam significativamente quanto à sua volatilidade. Como resultado, parte destes compostos podem apresentar-se na fase líquida ou sólida. A capacidade destes compostos “semi-voláteis” existirem em ambas as fases dificulta a distinção entre a parcela primária e secundária (Seinfeld & Pandis, 1998).

O  $\text{CO}_{\text{primário}}$  é maioritariamente emitido por fontes de combustão ou relacionadas com estas (como a re-suspensão de partículas de combustão) e é acompanhado pelo CE, mas também existe, geralmente, uma componente que não advém da combustão, a qual deriva de fontes biogénicas (Seinfeld & Pandis, 1998). O  $\text{CO}_{\text{primário}}$  pode então resultar de emissões de combustíveis fósseis, queima de biomassa ou representar partículas biológicas ou restos vegetais (Pio *et al.*, 2011).

O  $\text{CO}_{\text{secundário}}$  implica a conversão química gás-partícula e a mudança de fase. Mais especificamente, o  $\text{CO}_{\text{secundário}}$  é aquele cuja vida na atmosfera começa na fase gasosa como um

composto orgânico volátil (COV) e sofre uma ou mais transformações na fase gasosa até se tornar num composto menos volátil, até que, por fim, é convertido para a fase particulada por condensação ou nucleação (Seinfeld & Pandis, 1998).

Em geral, o  $\text{CO}_{\text{primário}}$  tem tendência a dominar em áreas mais poluídas, no entanto, a contribuição do  $\text{CO}_{\text{secundário}}$  atinge o seu máximo e pode exceder a contribuição do primário durante o pico de episódios de poluição fotoquímica do ar (Seinfeld & Pandis, 1998).

Em áreas rurais a concentração de CO é da ordem dos  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e em atmosferas poluídas pode variar entre os 5 e os  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  podendo o CO contribuir entre 10 a 40% da massa de  $\text{PM}_{2,5}$  e  $\text{PM}_{10}$  (Seinfeld & Pandis, 1998).

Para determinar o contributo do  $\text{CO}_{\text{secundário}}$  para o CO presente na atmosfera é frequentemente utilizado o estudo do rácio CO/CE.

### Rácio CO/CE

A ocorrência de rácios mínimos de CO/CE constantes e estáveis em áreas urbanas indica que a proporção de CO e CE nas fontes primárias do aerossol carbonoso primário variam pouco. Isto permite a utilização da razão mínima de CO/CE para estimar, com algum rigor, a quantidade de  $\text{CO}_{\text{secundário}}$  nas atmosferas urbanas. Isto é, sendo o rácio CO/CE medido superior aos valores mínimos da literatura isso sugere a presença de aerossol orgânico secundário na área urbana em estudo.

Estudos desenvolvidos neste contexto revelaram valores de rácio CO/CE mínimo semelhantes, começando por Castro *et al.* (1999) que apresentaram uma razão igual a 1,1 para  $\text{PM}_{10}$ , tendo sido, mais tarde, desenvolvidos outros estudos que apresentaram rácios CO/CE mínimos para atmosferas de fundo urbano de 0,65 em  $\text{PM}_{2,5}$  (Harrison & Yin, 2008).

No estudo desenvolvido por Pio *et al.* (2011) o rácio mínimo CO/CE em fundo urbano foi igual a 0,7 para  $\text{PM}_{2,5}$ . No entanto, o mesmo estudo mostrou divergências entre a razão CO/CE obtida por amostragens que decorreram no meio urbano comparativamente àquelas feitas em túneis com tráfego automóvel relevante. As amostragens realizadas em túneis de tráfego automóvel fornecem resultados mais representativos comparativamente aos estudos de fundo urbano uma vez que permitem avaliar as emissões frescas do tráfego automóvel, enquanto que as de fundo urbano poderão estar sujeitas a outras fontes de matéria carbonácea, incluindo fontes não frescas ( $\text{CO}_{\text{secundário}}$ ). Uma das conclusões deste estudo foi que, embora o rácio CO/CE mínimo

obtido através das amostragens no meio exterior auxilie a identificação de  $\text{CO}_{\text{secundário}}$ , associa-se a este rácio um erro por excesso na contabilização da fração orgânica por fontes não frescas. Assim, o rácio CO/CE de 0,3 obtido a partir de amostragens feitas em túneis fornece informação mais fiável sobre o contributo de fontes frescas de carbono pelo tráfego automóvel urbano, pelo que poderá representar uma mais-valia na identificação da presença de  $\text{CO}_{\text{secundário}}$ .

A contribuição de  $\text{CO}_{\text{secundário}}$  é muito variável, tanto pode representar mais de 50% durante períodos de estagnação caracterizados pela grande carga de aerossóis como pode ser próximo de zero durante períodos relativamente “limpos” (Seinfeld & Pandis, 1998).

Em áreas urbanas portuguesas a percentagem de  $\text{CO}_{\text{secundário}}$  pode constituir cerca de 50 a 65% do total das partículas de carbono orgânico durante o período de verão. As quantidades de  $\text{CO}_{\text{secundário}}$  aumentam significativamente durante períodos com condições meteorológicas favoráveis à ocorrência de atividade fotoquímica. Em Portugal, a frequência de dias de sol e a forte intensidade solar favorecem muito mais a atividade fotoquímica comparativamente a outros países como o Reino Unido em que foram registadas percentagens tão baixas como 17% de  $\text{CO}_{\text{secundário}}$  no inverno (Castro *et al.*, 1999).

O estudo do conteúdo carbonoso (CO e CE) nas partículas de aerossol recolhidas simultaneamente em ambientes interiores e exteriores pode fornecer informação importante sobre a sua origem e, com isso, facilitar o desenvolvimento de meios e medidas que minimizem a sua produção.

#### 1.2.1.1 Métodos de determinação dos componentes do aerossol carbonoso

Com o intuito de determinar o conteúdo carbonoso nos aerossóis surgiram diversos métodos para tentar resolver este problema, os quais podem ser divididos nas seguintes categorias: óticos, químicos e térmicos. Dependendo do tipo de análise utilizado, a separação entre as frações de carbono elementar e orgânico difere (Castro, 1997).

Muito resumidamente, nos métodos óticos encontram-se enquadrados os do etalómetro, do prato de integração, análise por refletância, *etc.* Estes métodos baseiam-se no facto da atenuação da luz ser facilmente relacionada com o coeficiente de absorção dispersão e/ou extinção da amostra e admitem a linearidade da concentração do CE com o coeficiente de absorção/extinção (Almeida, 2008; Castro, 1997).

Os métodos químicos determinam o carbono elementar eliminando a fração orgânica, que pode posteriormente ser determinada por diferença do carbono elementar para o carbono total. Os métodos químicos mais frequentemente referidos são a extração por solventes e a extração ácida (Castro, 1997).

Nos métodos térmicos parte-se do princípio que o carbono orgânico e elementar volatilizam a diferentes temperaturas. Assim, para determinar estas duas frações de material carbonoso força-se a volatilização deste material em duas fases distintas normalmente associadas a temperaturas e meios gasosos específicos. Na primeira fase, procede-se à volatilização da fração orgânica a temperaturas mais baixas (entre os 350 e 550 °C), sem presença de oxigénio, e na segunda ocorre a volatilização da fração elementar com temperaturas mais elevadas (superiores a aproximadamente 700 °C), e com oxigénio. O carbono libertado das amostras ao longo deste processo é convertido cataliticamente em CO<sub>2</sub>, sendo posteriormente efetuada a sua determinação quantitativa por técnicas de espectrofotometria de infravermelho não dispersivo (Castro, 1997).

Existe, no entanto, um problema crucial associado a estes métodos térmicos que reside no facto de parte da fração orgânica, aquando o seu aquecimento sem presença de oxigénio, sofrer um processo de pirólise, carbonizando e assumindo propriedades não voláteis e com boa absorção da luz, ou seja, adquire uma estrutura semelhante à do carbono elementar (Chen *et al.*, 2004). Esse carbono orgânico pirolisado (COP) será então analisado como CE na segunda fase deste método, resultando num erro de quantificação da fração elementar por excesso e, consequentemente, num erro por defeito da fração de carbono orgânico (Castro, 1997).

Com o intuito de identificar possíveis erros decorrentes da formação de COP, surgiram os métodos termo-óticos. Os métodos termo-óticos pretendem corrigir o fenómeno de pirólise determinando quantitativamente a fração de CO que sofre este processo, através da monitorização das características óticas da amostra durante o processo de análise (Castro, 1997).

À semelhança dos métodos térmicos, os termo-óticos também operam com base no aumento gradual da temperatura, em duas fases, para a volatilização de CO e CE mas acrescentam a esse método a capacidade de monitorizar o escurecimento da amostra em análise através de um *laser*. Estes métodos termo-óticos podem-se distinguir em duas categorias, os que recorrem à técnica por transmitância (TOT) e os por refletância (TOR). Assim, o carbono total é coincidente nos dois métodos, enquanto que o rácio CO/CE depende do protocolo utilizado (Chen *et al.*, 2004).



A diferença de resultados entre os métodos deve-se ao facto do TOR se basear no embranquecimento da superfície do filtro amostrado, enquanto o TOT depende na absorção e dispersão da luz incidente através da matriz do filtro (Almeida, 2008; Chen *et al.*, 2004).

Os vários métodos de análise do aerossol carbonoso não estão de acordo entre si, sendo a sua comparação difícil de aplicar (Gelencsér, 2004 citado por Almeida, 2008). Os métodos termo-óticos são os que apresentaram os valores mais corretos para o carbono elementar, sendo no entanto o método TOT mais fidedigno que o TOR (Gelencsér, 2004 citado por Martins, 2012).

Este trabalho foca-se na utilização de um analisador termo-ótico por transmitância desenvolvido pelo Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro por Pio *et al.* (1994), o qual será apresentado mais detalhadamente no tópico seguinte (2 Metodologia).

### 1.3 Ar interior

Atualmente, o Homem permanece cada vez mais tempo em ambientes interiores, como habitações, locais de trabalho ou lazer e, também, transportes. Muitos estudos (Chen & Zhao, 2011) corroboram o facto de que cerca de 90% do tempo é passado em locais interiores. Apesar desta afirmação não estar errada, trata-se de uma visão muito simplificada sobre esta temática e nem sempre representa fielmente a distribuição da população, quer seja no seu tempo laboral como no de lazer (Salthammer, 2011).

Tabela 1 – Principais poluentes e fontes emissoras (adaptado de Colbeck & Nasir, 2010; Jones, 1999).

Poluentes	Principais fontes
Agentes biológicos (bactérias, fungos, vírus, <i>etc.</i> )	Solo, plantas, sistemas de ar condicionado, ocupantes dos edifícios
Amianto	Materiais retardadores de chama, isolamento
Dióxido de azoto	Queima de combustível, veículos motorizados
Dióxido de carbono	Atividades de combustão
Dióxido de enxofre	Infiltrações do ar exterior, queima de combustível
Formaldeído e outros aldeídos	Derivados da madeira (como placas de partículas de madeira e contraplacados), tintas, papel de parede, aparelhos de combustão, fumo de tabaco
Microrganismos	Sistemas de ar condicionado
Monóxido de carbono	Queima de combustível, caldeiras, fumo de tabaco
Ozono	Infiltrações do ar exterior, fotocopiadores e impressoras a <i>laser</i>
Partículas	Ar exterior, fumo de tabaco, produtos da combustão, re-suspensão
Radão	Solo, materiais de construção (cimento, pedra)

Posto isto, o estudo da qualidade do ar interior (QAI) toma um papel importante, principalmente no que respeita à salvaguarda da saúde e qualidade de vida do Homem. Na tabela acima encontram-se os principais poluentes que afetam a QAI em habitações e edifícios de trabalho e as suas principais fontes.

Em termos de impactes na saúde, as partículas são as que assumem o papel mais importante, sendo por isso o seu estudo aprofundado neste trabalho.

Um dos principais contribuintes para a presença de partículas no ambiente interior é o ar exterior. Este pode transitar de um meio para o outro por três mecanismos principais: ventilação mecânica, ventilação natural e infiltrações (Chen & Zhao, 2011). Assim, e com o aumento da poluição do ar exterior em ambientes urbanos devido às indústrias, transportes e queima de combustível, também a qualidade do ar interior tem tendência a diminuir. Na Figura 2 encontram-se esquematizados os principais mecanismos responsáveis pela presença de ar exterior no interior.

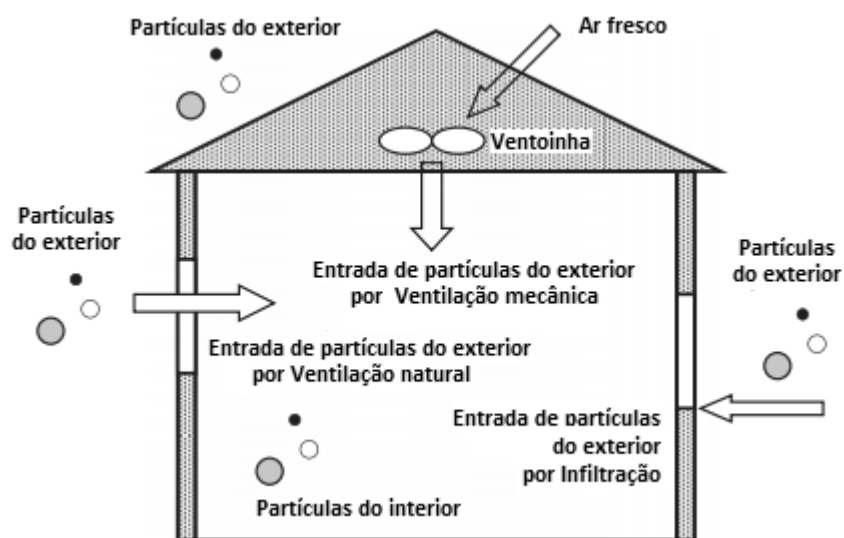


Figura 2 – Principais mecanismos de entrada de ar exterior no interior (Chen & Zhao, 2011).

A ventilação mecânica consiste, tipicamente, no fornecimento de ar exterior para o interior através de um caudal controlado (como sistemas de ar-condicionado, por exemplo). Estes sistemas são frequentemente providos de filtros. No entanto, não têm a capacidade de remover completamente todas as partículas com origem no exterior. A ventilação natural ocorre quando o ar flui do exterior para o interior através da abertura de portas ou janelas, transportando consigo

partículas do exterior. As infiltrações referem-se às entradas involuntárias do ar exterior através de fissuras ou fendas no edifício e estão normalmente associadas com a idade da construção e manutenção das estruturas (Chen & Zhao, 2011).

Outras fontes importantes que contribuem para o aumento de partículas no ambiente interior (habitações) incluem o fumo de tabaco, confeção de alimentos e queima de madeira (lareiras) (He *et al.*, 2004). Por último, em menor escala, a re-suspensão de partículas também contribui para o seu aumento em ambientes interiores; esta ocorre através de processos de limpeza do pó e também por partículas que são “arrastadas” pelas pessoas e animais que as transferem do meio exterior para o interior (Chen & Zhao, 2011; He *et al.*, 2004; Park & Ha, 2008).

Apesar de hoje em dia serem diversos os estudos feitos com o intuito de prevenir os problemas da QAI, o interesse sobre esta temática é relativamente recente comparativamente ao início do estudo da qualidade do ar (ambiente). A necessidade de avaliar a higiene dos espaços interiores começou no período da revolução industrial, evidenciada por estudos conduzidos sobre as questões de ventilação em 1824 pelo engenheiro inglês Thomas Tredgold. Em 1978, realizou-se em Copenhaga a primeira conferência internacional sobre o ambiente interior organizada por Fanger e Valbjorn, a *Indoor Air*, que tem vindo a ser realizada de 3 em 3 anos desde então. Em 1979, também a Organização Mundial de Saúde começou a demonstrar interesse sobre a qualidade do ambiente interior. De um modo geral, as recomendações para o ambiente interior nos anos 80 basearam-se em princípios adaptados dos que eram aplicados para o ambiente exterior. Após a publicação de um estudo por Kröling *et al.*, em 1982, sobre a sensação de mal-estar associado a divisões com ar condicionado, a OMS, um ano mais tarde, criou o termo “síndrome de edifício doente” (SBS) o que motivou o seu estudo, particularmente na Europa e América do Norte nos anos 90 (Salthammer, 2011). O termo SBS é utilizado para descrever situações nas quais os ocupantes de um determinado edifício sofrem de desconforto laboral e/ou problemas de saúde agudos que parecem estar ligados com a permanência nestes mas não é possível identificar a sua causa ou doença específica (EPA, 1991)

Investigações recentes indicam que as concentrações de poluentes no ar interior são, de facto, superiores às verificadas no ar exterior, o que tem motivado o estudo mais aprofundado desta temática de modo a criar condições de ventilação e higienização com o objetivo de melhorar a QAI.

Como já foi referido, grande parte do dia-a-dia do Homem, principalmente em ambientes urbanos, é passado em espaços interiores, como locais de trabalho, lazer, habitações e

transportes. Ainda que a partir dos anos 80 se tenha vindo a verificar um aumento de estudos sobre a QAI, o estudo desta na área dos transportes, nomeadamente nas redes de metropolitano, é relativamente recente<sup>2</sup>, existindo por isso ainda várias lacunas de conhecimento por preencher.

### **1.3.1 Qualidade do ar interior em redes de metropolitano**

Em termos de medidas para a redução de emissões de poluentes, os transportes públicos (autocarros, metros, comboios) apresentam-se como uma mais-valia para cumprir essa redução. Por se tratar de um meio de transporte com baixas emissões (por ser um veículo elétrico), por ter capacidade de transportar um elevado número de passageiros por dia (7 milhões em Tóquio, 5 em Nova Iorque e 3 em Londres) sendo, por isso, um sistema eficiente a nível energético e ambiental, e por atenuar os congestionamentos automóveis à superfície, permitindo um tráfego mais fluído, as redes de metropolitano são vistas como os sistemas de transporte público mais “verde” (Querol *et al.*, 2012). No entanto, para cativar o uso deste transporte público, e reduzir o uso de transportes privados, é imperativo garantir que este é um serviço de qualidade em termos de conforto, arquitetura e segurança (Cartenì *et al.*, 2015).

Para avaliar a qualidade do ar nos sistemas subterrâneos de transporte, é necessário ter em atenção algumas características: idade do sistema, ventilação no túnel, sistema de travagem, modo de operação, tipo de ambiente (na carruagem e/ou plataforma) e afluência de passageiros (Kim *et al.*, 2012; Cartenì *et al.*, 2015). Apesar das diferenças associadas a cada tipo de rede de metropolitano, a literatura sugere que as concentrações de PM a nível subterrâneo são sistematicamente superiores (2 a 8 vezes mais) do que as medidas à superfície (Cartenì *et al.*, 2015; Mugica-Álvarez *et al.*, 2012). No entanto, destacam-se na literatura os estudos feitos em Estocolmo (Johansson & Johansson, 2003) e Londres (Adams *et al.*, 2001) que registaram concentrações até 10 vezes superiores nas plataformas do metro comparativamente às registadas no exterior. Por sua vez, outros estudos desenvolvidos em Hong Kong, Guangzhou e na Cidade do México reportaram uma concentração de partículas no interior do metro inferior ou da mesma ordem de grandeza comparativamente a outros meios de transporte público no exterior (Nieuwenhuijsen *et al.*, 2007). Sendo, portanto, importante realizar um estudo cuidadoso de cidade para cidade.

---

<sup>2</sup> O primeiro estudo foi realizado em Boston e publicado no início dos anos 90 por Chan *et al.* (1991).

Ainda que os utilizadores das redes de metropolitano permaneçam nestas durante um período relativamente curto de tempo, são expostos a partículas características de um microambiente diferente, isto é, fechado, com menos ventilação, sem incidência de luz solar e onde os movimentos (das carruagens e dos passageiros) favorecem a recirculação e re-suspensão contínua da matéria particulada (Mugica-Álvarez *et al.*, 2012). Apesar de se tratar de percursos de tempo limitado, as viagens de ida e volta para os locais de trabalho podem representar até 10% da exposição diária a PM para os utentes deste meio de transporte (Querol *et al.*, 2012). Estudos feitos com o intuito de analisar a composição das partículas no meio subterrâneo do metro identificaram a presença de espécies químicas contendo ferro, espécies carbonáceas, partículas com origem no solo, e aerossóis secundários, como sulfatos e nitratos, entre os mais observados (Kim & Ro, 2010).

Os processos de desgaste mecânico e fricção (na interface linha-roda e interface entre catenárias) geram grandes quantidades de partículas contendo ferro (que reagindo com o oxigénio no ar resultam na formação de óxidos de ferro), sendo estas as mais abundantes, podendo representar até 88% das partículas a nível do túnel (Cartenì *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2010). Isto significa que uma grande parte dos utentes deste transporte público pode estar exposta a uma concentração tóxica de metais durante a sua viagem (Mugica-Álvarez *et al.*, 2012). Alguns metais encontrados em PM<sub>2,5</sub> no metro são especialmente alarmantes, como os compostos de níquel e crómio (VI) que são classificados como cancerígenos pela Agência Internacional para Investigação do Cancro (IARC), entre outros (Aarnio *et al.*, 2005).

Ao longo dos últimos anos foram vários os estudos que contemplaram a análise de PM<sub>2,5</sub> nos sistemas subterrâneos do metro: Barcelona (Querol *et al.*, 2012), Cidade do México (Mugica-Álvarez *et al.*, 2012), Estocolmo (Johansson & Johansson, 2003), Helsínquia (Aarnio *et al.*, 2005), Londres (Pfeifer *et al.*, 1999; Adams *et al.*, 2001; Seaton *et al.*, 2005), Nápoles (Cartenì *et al.*, 2015), Nova Iorque (Vilcassim *et al.*, 2014), Paris (Raut *et al.*, 2009), Seoul (Kim *et al.*, 2012), entre outros. Apesar das características de construção e funcionamento entre estes sistemas variarem, todos eles registam maiores concentrações de PM a nível subterrâneo comparativamente aos registados à superfície (tanto estações urbanas como em ruas de tráfego intenso).

Entre os estudos referidos foram identificadas as seguintes fontes principais de emissão de PM no interior das estações de metro:

- Erosão mecânica do carril/rodas, dos travões e das catenárias.
- Re-suspensão de material causada por turbulência nas estações e nos túneis.
- PM emitido pelos processos de manutenção (incluindo motores de tração a óleo combustível e eventuais construções).
- Limpezas.
- Infiltração do ar da superfície, geralmente poluído por emissões urbanas.
- Incidentes esporádicos, como inundações de túneis com a subida das águas e incêndios.
- Erosão causada devido a grandes correntes de ar nos túneis e plataformas.

Cartenì *et al.* (2015) identificou uma correlação direta entre a passagem do metro e a concentração de PM, verificando um aumento de até 42% acima do valor médio registado para estas concentrações. Assim, vários estudos constataram que durante o fim de semana, devido à menor frequência dos metros em circulação, as concentrações de PM observadas eram inferiores às obtidas durante os dias da semana (Aarnio *et al.*, 2005; Johansson & Johansson, 2003, entre outros).

Apesar de alguns destes estudos apontarem para o facto de que as grandes concentrações de PM se devem, principalmente, a fontes subterrâneas (Johansson & Johansson, 2003), outros referem a influência que o exterior pode desempenhar na qualidade do ar nas estações subterrâneas (Aarnio *et al.*, 2005).

A literatura estuda também possíveis medidas a implementar para reduzir as concentrações de partículas nas plataformas. A implementação de portas na plataforma (Figura 3), PSD, (sistema que estabelece uma barreira física entre a plataforma e o túnel) nas estações em análise apresentou-se como uma medida eficaz na redução da concentração do poluente em estudo no meio. Outra medida que se provou uma mais-valia na redução de concentrações foi a instalação de sistemas de ventilação otimizados com tecnologias avançadas. No estudo conduzido por Querol *et al.* (2012), a associação destas duas medidas apresentou o potencial de reduzir as concentrações até 7 vezes comparativamente a estações com sistemas mais antigos.

Por sua vez, Johansson & Johansson (2003) estudaram também o efeito que a limpeza das paredes e linhas dos túneis entre as plataformas produzia nas concentrações de partículas. Verificaram apenas uma redução de 10% na concentração de PM<sub>2,5</sub> registada nas plataformas nos dias que seguiam ao processo. Assim, concluíram que as partículas depositadas nestas estruturas pouco contribuem para os níveis observados.



Figura 3 - Exemplo de PSD, no sistema metropolitano de Barcelona.

Fonte: Union Internationale des Transports Publics (2015)

No que respeita ao estudo do aerossol carbonoso em plataformas, a literatura ainda não é muito extensa (comparativamente à das partículas). Aarnio *et al.* (2005) recorreu ao método TOT para analisar o conteúdo CO e CE no metro de Helsínquia, obtendo as concentrações de  $7,4 \pm 1,6$  e  $4,0 \pm 0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respetivamente (com a concentração de  $\text{PM}_{2,5}$  a variar entre  $47 \pm 4$  e  $60 \pm 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), valores que se apresentaram claramente superiores à média para o ar exterior da cidade ( $3,0$  e  $1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). O estudo em questão identificou o tráfego rodoviário em vias próximas às estações e os veículos de manutenção (operados a *diesel*) como as principais fontes de CO/CE no metro, não desprezando o papel das atividades humanas no mesmo.

Na Holanda, Janssen *et al.* (2013) analisaram as concentrações de  $\text{PM}_{2,5}$  e carbono negro no metro de Amsterdão e Roterdão, verificando que estas eram consistentemente superiores nas plataformas comparativamente às da superfície. Vilcassim *et al.* (2014) desenvolveram o seu trabalho no metro de Nova Iorque recorrendo a um micro-etálmometro para monitorizar CN e ao método termo-ótico para analisar o carbono elementar do meio, tendo registado uma concentração de CN a variar entre  $5$  e  $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e de CE a variar entre  $9$  e  $12,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , num meio com concentrações de  $\text{PM}_{2,5}$  a variar entre  $35$  e  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

#### 1.4 Efeitos dos aerossóis na saúde e no ambiente

O aerossol atmosférico varia em termos da sua concentração, tamanho, estrutura e composição química, sendo estes parâmetros muito variáveis tanto no tempo como no espaço (Pöschl, 2005). A variabilidade das características dos aerossóis associada também ao seu tempo de residência curto na atmosfera dificulta a sua análise (Martins, 2012).

Resumidamente, o aerossol atmosférico produz efeitos a nível social, ambiental e económico.

Em termos de potencial dano para a saúde humana, as  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$  são o poluente que apresenta o maior risco, uma vez que podem penetrar nas regiões sensíveis do sistema respiratório causando problemas de saúde ou até mesmo morte prematura (OMS, 2003 citado por Guerreiro *et al.*, 2014). Os principais impactos de uma qualidade do ar insuficiente são sentidos principalmente em duas áreas: nas áreas urbanas, onde habita a maior parte da população europeia conduzindo a mortalidade prematura e aumento da morbilidade; e nos ecossistemas, onde as pressões causadas pela poluição do ar prejudicam o crescimento de vegetação e, consequentemente, a biodiversidade. Ambos os efeitos conduzem a perdas a nível da economia e da produtividade dos trabalhadores (Guerreiro *et al.*, 2014).

A nível social, isto é, da saúde humana, o impacte causado pela inalação de aerossóis está associado às suas características físicas (tamanho, forma, densidade) e químicas (composição, reatividade). A porosidade e área superficial associada às partículas conferem-lhes a capacidade de adsorver uma variedade de produtos químicos que estão presentes nas exaustões provenientes da combustão, incluindo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, que são cancerígenos e/ou mutagénicos (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000 citado por Martins, 2012). No caso específico do conteúdo carbonoso, é de notar que este pode influenciar a toxicidade das PM (Harrison & Yin, 2000).

Estudos epidemiológicos relacionaram a exposição de longo prazo às  $PM_{2,5}$  a efeitos adversos na saúde humana, como arritmia, insuficiência cardíaca e paragens cardíacas, lesões pulmonares (Cartenì *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2009). Em particular, Pope *et al.* (2004) demonstraram que um aumento médio da concentração de  $PM_{2,5}$  de  $10 \mu g/m^3$  em áreas urbanas produz um risco superior para a saúde (a nível cardiovascular e respiratório) ao de fumar, sendo que o risco de mortalidade associado aos riscos de doença cardiovasculares neste cenário aumenta entre 8 a 18%.



Quanto aos efeitos provocados no ambiente, e como já foi referido anteriormente, são vários os fenómenos naturais nos quais os aerossóis atmosféricos intervêm, como na formação de nuvens e precipitação, no balanço radiativo da atmosfera, na visibilidade, nas permutas entre o oceano e troposfera e em eventuais modificações na camada de ozono (Alves, 2005). Ou seja, as partículas de aerossol surtem efeitos importantes sobre o clima da Terra, a composição química e dinâmica da atmosfera.

O aerossol de carbono negro afeta o clima de três modos. Em primeiro lugar, é capaz de absorver diretamente a radiação solar e infravermelha, perturbando o balanço energético do sistema Terra-atmosfera e afetando diretamente o clima. Em segundo, estes aerossóis podem misturar-se com sulfatos, carbono orgânico e outros solúveis em água, formando núcleos de condensação de nuvens, alterando as propriedades microfísicas e radiativas, bem como o tempo de vida das nuvens e, assim, afetar indiretamente o clima (criando chuvas ácidas, por exemplo). Em terceiro e último, o aerossol de carbono negro nas nuvens pode absorver a radiação solar e aquecer o ar dessa nuvem provocando a sua evaporação e consequente redução da sua dimensão. Este efeito sobre o clima é considerado semidirecto (Zhang & Wang, 2011).

Devido à combinação da grande capacidade de absorção, distribuição regional associada com irradiação solar e a capacidade para formar nuvens castanhas atmosféricas distribuídas (extensão vertical dos 3 aos 5 km) numa mistura com outros aerossóis, as emissões de carbono negro são o segundo maior contribuinte para o aquecimento global atual (antecedidas pelas emissões de dióxido de carbono) (Ramanathan & Carmichael, 2008).

O CO particulado, principalmente aquele solúvel em água (COSA) pode alterar o balanço radiativo da atmosfera e influenciar o ciclo hidrológico. O COSA pode influenciar a tensão superficial das gotas das nuvens causando impactes importantes nas propriedades microfísicas destas. As gotículas das nuvens são um refletor eficiente da radiação solar incidente e pequenas perturbações nas suas propriedades, por pequenas que sejam, podem provocar impactes significativos na radiação solar absorvida pelo planeta e, consequentemente, afetar o clima (Duarte *et al.*, 2007).

Por fim, a deposição destes aerossóis provoca a sujidade do meio, sendo a presença do carbono negro particularmente identificável por causar o enegrecimento das superfícies. Como já foi referido, este pode estar na causa das chuvas ácidas provocando corrosão e deterioração de estruturas, pondo em causa os seus valores patrimoniais e estéticos. Estes efeitos provocados no

meio (degradação do espaço) e no Homem (degradação da qualidade de vida) acarretam consequências económicas.

### 1.5 Legislação

Considerando os impactes que o aerossol atmosférico produz na qualidade do ar, foi criada legislação para salvaguardar os interesses do Homem e do seu ambiente. Atualmente em Portugal encontra-se em vigor o Decreto-Lei 102/2010 de 23 de setembro de 2010, que transpõe para o direito interno a Diretiva 2008/50/CE de 21 de maio, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.

O DL 102/2010 estabelece os objetivos de qualidade do ar tendo em conta as normas, as orientações e os programas da Organização Mundial de Saúde, destinados a preservar a qualidade do ar ambiente quando ela é boa e melhorá-la nos outros casos. Assim, para o caso das PM foram estabelecidos valores limite para as  $PM_{10}$ , sendo o diário de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (a não exceder mais de 25 vezes por ano) e  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para o ano civil. Mais recentemente foram impostos valores limite anuais para as  $PM_{2,5}$  sendo este de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

A legislação relativa à qualidade do ar interior, em Portugal, surgiu da Diretiva 2002/91/CE de 16 de dezembro de 2002, relativa ao desempenho energético dos edifícios, e foi transposta em três decretos nacionais que aprovaram os seguintes: Sistema Nacional de Certificação Energética e da Qualidade do Ar Interior (SCE), que integra o Regulamento dos Sistemas Energéticos de Climatização em Edifícios (RSECE), e o Regulamento das Características de Comportamento Térmico dos Edifícios (RCCTE). Posteriormente foi publicada a Diretiva 2010/31/CE de 19 de maio, relativa ao desempenho energético dos edifícios que veio reformular a diretiva anterior. Surgiu então o Decreto-Lei 118/2013 de 20 de Agosto, referente ao Sistema de Certificação Energética dos Edifícios, que visa assegurar e promover a melhoria do desempenho energético dos edifícios através do SCE, apontando, nomeadamente, limiares de proteção e margem de tolerância para os poluentes físico-químicos, incluindo  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ , pela Portaria 353-A/2013. Os valores apontados foram iguais a 50 e  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ , respetivamente, ambos com uma margem de tolerância de 100%.

## 1.6 Objetivos

Nos últimos anos têm vindo a ser desenvolvidos trabalhos que procuram estudar a presença da matéria carbonácea no aerossol atmosférico, nomeadamente devido à queima de biomassa (Duarte, 2011; Martins, 2012), ambientes interiores (Pinho, 2011), na precipitação (Cerqueira *et al.*, 2004), atmosferas costeiras (Castro, 1997), entre outros. No entanto, ainda existem lacunas nesta área no que respeita os transportes públicos, como é o caso do metropolitano, apesar de já ter vindo a ser estudada a qualidade do ar interior nestes espaços (Kim & Ro, 2010; Moreno *et al.*, 2014; Mugica-Álvarez *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2009, entre outros).

Posto isto, os objetivos principais deste trabalho são: (1) caracterizar a relação ar interior/exterior para a massa de partículas do tipo  $PM_{2,5}$  recolhidas no ambiente interior da plataforma da estação de metro do Bolhão da rede de metropolitano do Porto; (2) quantificar o conteúdo em carbono (CO e CE) nessas partículas e explorar as possíveis fontes emissoras.

## 2 Metodologia

Para concretizar os objetivos supramencionados, adotou-se a metodologia que se expõe neste capítulo e que se inicia com uma breve apresentação da rede metropolitana do Porto e a descrição dos locais onde foram recolhidas as amostras de  $PM_{2,5}$ . Posteriormente é descrito o método de amostragem aplicado em cada um dos locais de amostragem: no interior (estação de metro) e no exterior (estação de qualidade do ar). Uma vez explicado sucintamente o método gravimétrico aplicado pelo *Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua do Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (IDAEA-CSIC), é feita uma descrição do método termo-ótico utilizado para a análise do conteúdo em CO/CE. Para concluir, apresentam-se alguns métodos de cálculo utilizados no tratamento dos dados obtidos.

### 2.1 O Metro do Porto

A rede do metropolitano do Porto é relativamente recente, tendo sido inaugurada em 2002 e contando hoje com 81 estações, 14 a nível subterrâneo (no centro da cidade), com profundidade média de 25 m, e as restantes à superfície (na periferia). A rede, com uma extensão total de 67 km, apresenta um total de 6 linhas. À semelhança da maior parte das redes de metropolitano (como Barcelona, Estocolmo, Londres, etc.) também o metro do Porto é constituído por rodas de metal.

Em 2013, 56 milhões de validações foram registadas, sendo a capacidade máxima horária de cada linha de 9000 pessoas. Em média, os passageiros deste sistema de transporte podem consumir 1 a 2 h diárias nas instalações da rede e, durante este tempo estão expostos a partículas em suspensão no ar ambiente interior com características que podem diferir consideravelmente das que ocorrem no exterior, tanto no que se refere à concentração como às suas propriedades físicas e químicas. Assim o estudo da qualidade do ar interior neste meio assume um papel cada vez mais importante, não só nos efeitos que provoca no ambiente, mas também na saúde.

Desde a construção da rede, têm vindo a ser publicados estudos que avaliam a melhoria na qualidade do ar ambiente na zona do Grande Porto, verificando-se que o Metro veio a constituir uma mais-valia em termos de reduzir as emissões de  $CO_2$ . No entanto, existe a necessidade de preencher as lacunas referentes à qualidade do ar interior nas instalações deste sistema.

O facto de se tratar de um sistema relativamente recente e com a maior parte do seu percurso à superfície, a comparação da qualidade do ar com outras redes de metro com características

distintas torna-se interessante no âmbito da compreensão dos fatores que a influenciam (fontes, características da rede, afluência de passageiros, etc.).

## 2.2 Caracterização dos locais de amostragem

Com o objetivo de comparar as relações entre a qualidade do ar interior/exterior, nomeadamente em termos de  $PM_{2,5}$ , foram selecionados dois locais da área metropolitana do Porto: a estação de metro do Bolhão e a estação de qualidade do ar de Francisco Sá Carneiro – Campanhã, respetivamente.

### Ar interior – Estação do Bolhão da rede de metropolitano do Porto

Com o intuito de recolher as partículas em suspensão numa plataforma do metropolitano do Porto, foram instalados dois amostradores que recolhem, em simultâneo,  $PM_{2,5-10}$  e  $PM_{2,5}$  na estação do Bolhão do metro do Porto.

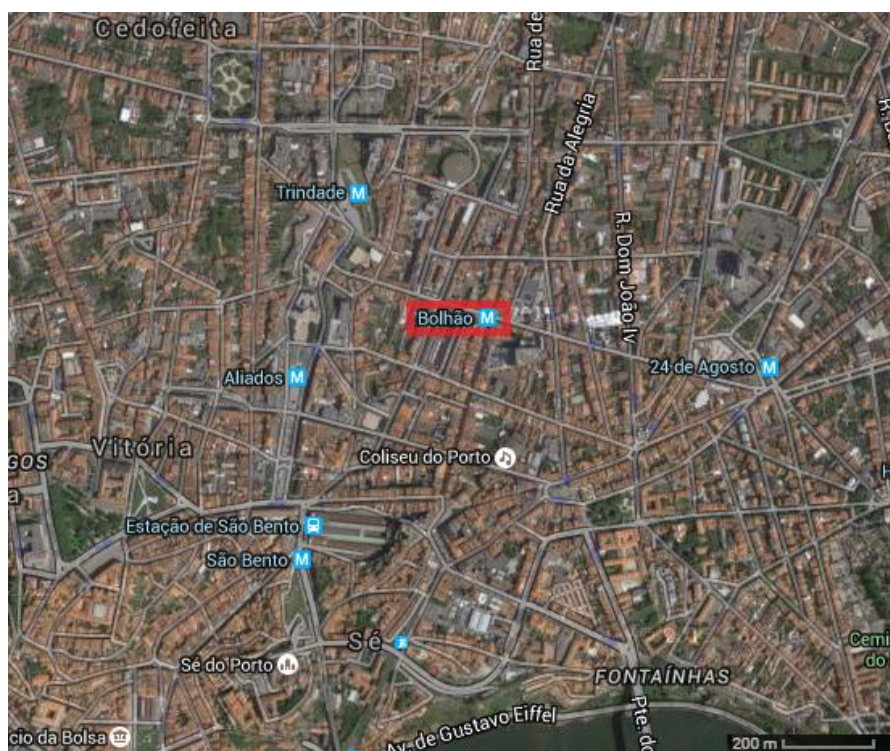


Figura 4 – Localização geográfica da estação do Bolhão (assinalada a vermelho).

Fonte: Google maps (2015)

A estação do Bolhão, cuja localização é apresentada na figura acima, encontra-se no centro da cidade do Porto. Situada na Rua de Fernandes Tomás, com coordenadas 41°8'59"N 8°36'21"W, esta estação fornece acesso a uma das mais importantes zonas de comércio da cidade (Mercado do Bolhão e Rua de Santa Catarina). Assim, é uma das estações subterrâneas mais movimentadas desta rede de transportes. Para além de estar situada numa região com uma forte presença de tráfego rodoviário, também apresenta tráfego pedonal elevado fazendo com que o seu acesso seja tão prático como útil.

Por se tratar de uma estação com tráfego relevante e pela facilidade de montagem do equipamento numa zona da plataforma que não influencia o acesso ou o movimento dos passageiros, a plataforma do Bolhão, situada a 25 m de profundidade, foi a selecionada para a amostragem de  $PM_{2,5}$  do ar interior a analisar com vista à caracterização do conteúdo carbonoso particulado presente na rede de metropolitano do Porto.

#### **Ar exterior – Estação de qualidade do ar de Francisco Sá Carneiro – Campanhã**

A estação de Francisco Sá Carneiro – Campanhã da rede de medição da qualidade do ar da área metropolitana do Porto foi o local selecionado para a obtenção das amostras do ar exterior (Figura 5). Situada na Avenida de Fernão de Magalhães e com coordenadas 41°9'46"N 8°35'27"W, esta estação urbana de tráfego, à semelhança da estação do Bolhão, situa-se nas proximidades de vias movimentadas e, por isso, permite avaliar o risco máximo de exposição da população às emissões do tráfego automóvel.

Posto isto, a estação de Francisco Sá Carneiro – Campanhã que se situa a sensivelmente 2 km da estação do Bolhão foi a selecionada para a recolha das amostras de  $PM_{2,5}$  do ar exterior a analisar com vista à comparação do seu conteúdo com o da rede de metropolitano do Porto. Apesar de se encontrarem a uma distância de 2 km, o ambiente que caracteriza o local dos pontos de recolha selecionados pode ser diferente. Sendo a estação de qualidade do ar de Francisco Sá Carneiro situada a uma altitude superior e numa zona mais “ampla” da cidade, e a estação do Bolhão inserida numa zona antiga da cidade, com ruas mais estreitas e rodeadas de edifícios, que facilita a “acumulação” de emissões provenientes do tráfego automóvel uma vez que não favorece a mistura atmosférica.



Figura 5 – Localização geográfica da estação de Francisco Sá Carneiro – Campanhã (assinalada a vermelho).

Fonte: Google maps (2015)

### 2.3 Método de amostragem

No dia 27 de outubro de 2014, procedeu-se à instalação de dois amostradores de partículas de alto caudal (HV1 e HV2, Figura 6) na plataforma do Bolhão da rede de metropolitano do Porto. Os dois amostradores, equipados com filtros fibra de quartzo retangulares (Pall®), com aproximadamente  $403 \text{ cm}^2$  de área amostrável, foram programados para trabalhar em dias alternados por períodos de 19 horas (das 6 horas da manhã até à 1 hora da manhã do dia seguinte, em período coincidente com o funcionamento do metropolitano), começando as amostragens no dia 28 de outubro e terminando no dia 13 de novembro.



Figura 6 - Amostradores de alto caudal (HV1 e HV2) instalados na estação do Bolhão.

Os amostradores de alto caudal utilizados são providos de uma zona inicial de fracionamento onde ficam retidas as partículas com diâmetros superiores aos 10  $\mu\text{m}$  e pequenos insetos, uma zona com os filtros que se divide em dois patamares: o primeiro constituído por um filtro destinado a reter  $\text{PM}_{2,5-10}$  que apresenta ranhuras que permitem que o segundo patamar, munido de um filtro, capte apenas  $\text{PM}_{2,5}$ . Faz também parte destes amostradores um motor de sucção e um módulo eletrónico para controlo das horas de começo e duração das amostragens (Figura 7).



Figura 7 – Zona de fracionamento inicial (à esquerda), zona dos filtros (centro), motor e módulo eletrónico de controlo (à direita).

No contexto deste estudo, apenas foi analisado o filtro que amostrou  $\text{PM}_{2,5}$ .

No mesmo período de tempo, na estação de Francisco Sá Carneiro – Campanhã da rede de medição da qualidade do ar da área metropolitana do Porto operou um amostrador de baixo caudal com filtros fibra de quartzo, com 47 mm de diâmetro, por períodos iguais de 19 horas (6 da manhã à 1 da manhã do dia seguinte). O amostrador, apresentado na Figura 8, recolheu amostras em dias alternados produzindo, assim, oito filtros amostrados de  $\text{PM}_{2,5}$ .

O manuseamento e controlo do amostrador foi resultado de uma cooperação entre o DAO-UA e o IDAEA-CSIC. O tratamento dos filtros, a aplicação do método gravimétrico e a análise da matéria carbonácea recolhida no exterior foi realizado pelo IDAEA-CSIC que forneceu à autora deste estudo uma fração do filtro  $\text{PM}_{2,5}$  recolhido no Bolhão para conduzir a análise do conteúdo de carbono elementar e orgânico amostrado.





Figura 8 – Estação de Francisco Sá Carneiro – Campanhã da Rede de qualidade do ar da área metropolitana do Porto (esquerda) e um amostrador de alto caudal (direita).

## 2.4 Método termo-ótico

Para a análise do CO e CE das amostras recolhidas no exterior, o IDAEA-CSIC recorreu ao método termo-ótico por transmitância através de um analisador OC-EC Sunset.

As amostras recolhidas no interior foram analisadas pelo termo-ótico desenvolvido pelo DAO. Para ser possível uma análise detalhada dos resultados obtidos, tornou-se um ponto fulcral deste estudo a compreensão do modo e condições de operação do método termo-ótico utilizado bem como as possíveis interferências que se possam vir a verificar.

Com o intuito de quantificar a matéria carbonácea presente nas amostras de  $PM_{2.5}$  recolhidas recorreu-se ao analisador termo-ótico por transmitância desenvolvido pelo DAO (Figura 9) da Universidade de Aveiro por Pio *et al.* (1994). Sucintamente, este método, tal como o nome indica, quantifica o conteúdo carbonáceo com base na transmitância da luz que atravessa o filtro de quartzo amostrado e no controlo do aquecimento e da presença de gás ( $N_2$  e  $O_2$ ) para volatilização do material carbonoso particulado que por oxidação é convertido em dióxido de carbono e detetado em diferentes fases (DRI, 2012; Solomon *et al.*, 2001).

O sistema de análise de carbono particulado desenvolvido e utilizado pelo DAO tem então como objetivos (Castro, 1997):

- garantir que nenhum carbono elementar seja volatilizado em simultâneo com a volatilização do carbono orgânico, pelo que se utiliza, nesta fase, uma atmosfera inerte de azoto.
- garantir que na primeira fase, numa atmosfera de azoto, todo o carbono orgânico seja volatilizado ou pirolisado, pelo que se eleva a temperatura da amostra nesta etapa até aos 600 °C.
- corrigir a pirólise, admitindo que esse fenómeno se pode verificar tanto à superfície das partículas como no interior destas, pelo que se monitoriza continuamente o grau de escurecimento do filtro através da determinação da intensidade da radiação *laser* que o atravessa.

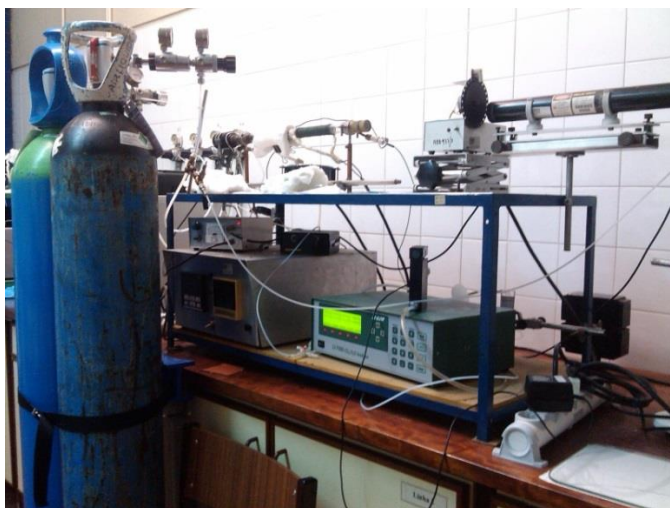


Figura 9 - Analisador termo-ótico desenvolvido pelo Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Resumidamente, o analisador termo-ótico, representado esquematicamente na Figura 10, é constituído por um tubo de quartzo com duas zonas distintas de aquecimento, um controlador de temperatura, uma fonte de *laser*, um detetor do feixe de *laser*, um analisador de CO<sub>2</sub> (espectrofotómetro de infravermelho não dispersivo) e um computador que efetua a aquisição de dados em contínuo durante cada análise (temperatura, concentração de CO<sub>2</sub>, transmitância, caudal, etc.) (Cerqueira *et al.*, 2004).

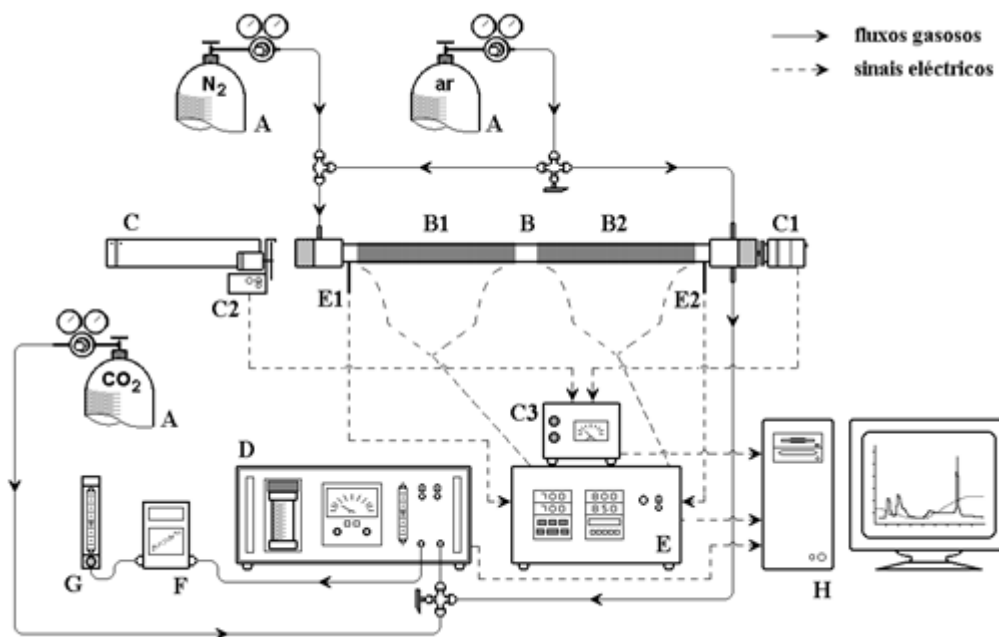


Figura 10 - Esquema do sistema de análise do carbono particulado (adaptado de Cerqueira *et al.*, 2004)

**Legenda:** A-garrafa de gás; B-forno de quartzo; B1-zona 1 de aquecimento; B2-zona 2 de aquecimento; C-laser; C1-detector; C2-pulsador; C3-transdutor; D-espectrofotômetro e infra-vermelhos não dispersivo (NDIR); E- controlador de temperatura PID; E1, E2-termopares; F-medidor de fluxo mássico; G- rotâmetro; H-computador.

O filtro amostrado é dobrado e cortado com um vazador de 9 mm de diâmetro, produzindo um par de círculos que são posteriormente colocados (um na vertical e outro na horizontal) num pequeno tubo de quartzo a inserir no fundo da secção B1 (primeiro forno) para análise de carbono particulado. Uma vez colocada no final da zona B1, a amostra deve ser incidida pelo *laser* (C), sendo que a vareta de quartzo, que se encontra no interior do forno B2, conduz a radiação transmitida através da amostra ao detector (C1). O tubo de quartzo é então fechado e o gás de arraste ( $N_2$ ) corre no sistema até serem eliminados os vestígios de  $CO_2$  decorrentes da contaminação do ar ambiente. Verificadas estas condições, inicia-se a análise à amostra.

A análise do carbono dá-se em duas fases distintas. A primeira, destinada a volatilizar o carbono orgânico, parte da temperatura ambiente e aumenta gradualmente no forno até aos 600 °C de forma controlada numa atmosfera de azoto (100%  $N_2$ ). Nesta primeira fase são volatilizadas as frações de carbono orgânico e carbono orgânico pirolítico. A segunda fase inicia-se após a volatilização do CO e consiste na alteração da corrente de gás de arraste, sendo este agora

composto por uma mistura de  $N_2$  e Ar K (com aproximadamente 4% de  $O_2$  na mistura), e no aumento da temperatura no primeiro forno até aos 850 °C para a volatilização de carbono elementar. O segundo forno (B2) com enchimento de óxido cúprico ( $CuO(II)$ ) e atravessado pela vareta de quartzo que transmite a radiação emitida pelo *laser* é mantido com uma corrente de oxigénio e uma temperatura constante de 650 °C durante todo o processo com o objetivo de catalisar a oxidação dos compostos carbonosos volatilizados a  $CO_2$  posteriormente contabilizados pelo analisador de  $CO_2$  (D).

Durante todo o processo, o *laser* incide sobre a amostra de modo a identificar o carbono orgânico pirolítico que inevitavelmente se forma na primeira fase. O COP, ao surgir através da alteração química do CO a altas temperaturas e por apresentar estrutura semelhante ao CE, é monitorizado com o *laser*. Na fase inicial do método, a intensidade de luz emitida pelo *laser* permite acompanhar o escurecimento do filtro. Assim, verifica-se uma diminuição do sinal do *laser* quando o carbono pirolisado absorve a radiação emitida por este. Quando é introduzido oxigénio no sistema, o COP oxida e o sinal do *laser* volta a aumentar e a igualar o seu valor inicial, permitindo indicar a quantidade de COP formado na primeira fase e distingui-lo do CE formado na segunda (Castro, 1997). No final do ciclo de análise o *laser* deverá atingir o seu valor máximo, uma vez que o filtro em análise não deverá conter vestígios de carbono apresentando, portanto, a cor branca.

O computador (H) foi equipado com *software* para interpretar os sinais do sistema termo-ótico referidos com o programa LAB VIEW (Figura 11), que faz a aquisição dos dados de cada amostragem.

Na Figura 12 está representada a evolução da concentração do  $CO_2$ , da temperatura e do *laser* durante um ciclo de análise típico do sistema termo-ótico desenvolvido pelo DAO, conforme foi descrito anteriormente.

Com o intuito de corrigir possíveis interferências ao *laser*, este é provido de um pulsador (C2) que permite que a luz de *laser* incidente na amostra seja descontínua. Ao controlar os momentos de não incidência de *laser*, este método permite identificar outros sinais de luzes interferentes, filtrando-os e possibilitando, deste modo, evitar erros de análise.

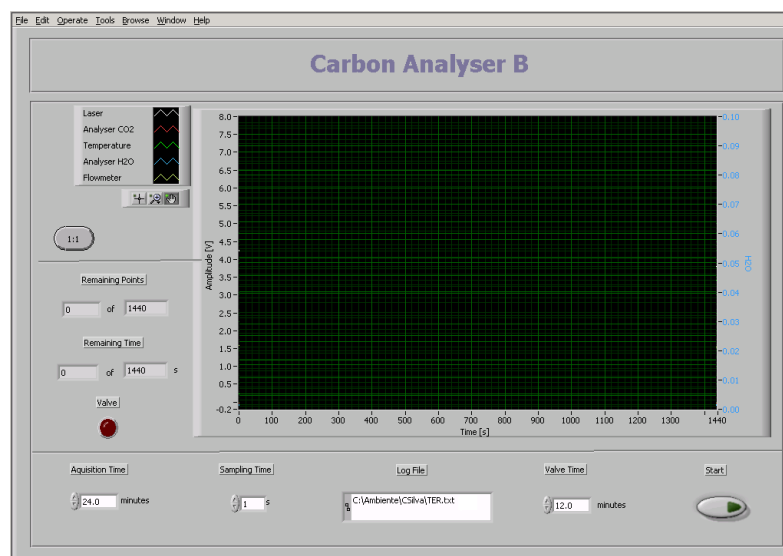


Figura 11 – Programa de aquisição de dados, LAB VIEW.

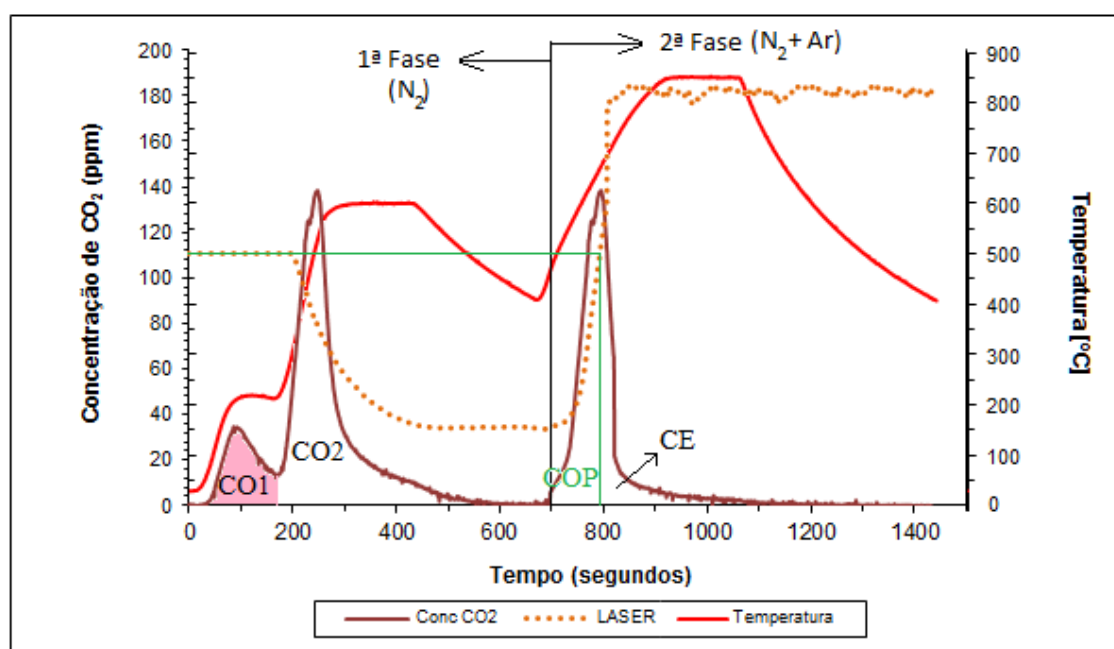


Figura 12 – Gráfico modelo de um ciclo de análise do termo-ótico.

### **2.4.1 Calibração**

Para assegurar que possíveis erros de leitura de carbono não ocorrem, são efetuadas calibrações ao analisador de CO<sub>2</sub> (por meio de garrafas de gás comprimido e padrões de hidrogenoftalato de potássio) e ao caudalímetro.

#### **Calibração do analisador de CO<sub>2</sub>**

Com o intuito de calibrar o analisador de CO<sub>2</sub>, recorre-se à utilização de garrafas de gás comprimido certificadas com concentrações de CO<sub>2</sub> conhecidas.

Todos os dias, antes da análise das amostras, procede-se à calibração do equipamento, começando por identificar o zero, isto é, ligando somente o gás de arraste (N<sub>2</sub>) e registando via computador o valor lido pelo analisador. Posteriormente, faz-se correr no sistema o gás de pelo menos uma garrafa de CO<sub>2</sub> de concentração conhecida (45, 81, 349,5 ou 809 ppm), de modo a verificar a concentração e linearidade da resposta do analisador quanto aos sinais obtidos e enviados para o computador.

Para verificar a linearidade do sinal obtido pelo analisador de CO<sub>2</sub> com a concentração da garrafa utilizada é gerada uma equação linear que relaciona essas duas variáveis.

No primeiro e último dia de análises efetuou-se este processo usando as quatro garrafas de gás comprimido com concentrações de CO<sub>2</sub> de 45, 81, 349,5 e 809 ppm.

#### **Calibração do sistema com padrões de hidrogenoftalato de potássio**

Para proceder à calibração do sistema foram preparados padrões de hidrogenoftalato de potássio (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>) com concentração conhecida, com o intuito de identificar a possível existência de fugas e verificar se os componentes volatilizados estão a ser corretamente convertidos a dióxido de carbono, ou seja, se o carbono presente nos padrões corresponde àquele lido como CT pelo termo-óptico. Foram então preparadas soluções padrão e preparadas réplicas em círculos de 9 mm de diâmetro de filtros de quartzo. Os filtros foram colocados individualmente num pequeno suporte dentro do exsicador para secagem e foram posteriormente analisados no termo-óptico de modo análogo ao de uma amostra.

### Calibração do medidor de caudal mássico

Uma das variáveis a avaliar na operação do método TOT aplicado é o caudal. Para verificar se o medidor de caudal mássico (MCM) utilizado (tipo Aalborg GFM-1700) contabilizou o caudal real, foi aplicado o método de bolha de sabão (MBS). Este método de operação manual consiste na observação da ascensão de uma bolha de sabão a um caudal controlado (através do MCM) e da medição do tempo e volume percorrido pela bolha. Foram testados 7 caudais e realizadas 5 leituras para cada um deles dentro da gama utilizada para a operação do termo-ótico. A partir dos valores obtidos foi possível comparar o caudal lido automaticamente pelo MCM e manualmente pelo MBS, permitindo deste modo identificar possíveis anomalias no funcionamento do MCM e, se necessário, proceder aos ajustes indispensáveis.

A relação entre o caudal obtido pelo MCM e o MBS foi estudada por meio de uma reta de calibração que se apresenta no Apêndice A.

#### 2.4.2 Limitações na análise pelo método termo-ótico

Uma vez executada a análise termo-ótica verificou-se que, de facto, as partículas recolhidas no metro do Porto apresentavam um teor relativamente elevado de outros componentes (presumivelmente metais) na sua composição que é evidenciado pela cor acastanhada que exibiram (Figura 13).



Figura 13 – Alguns dos filtros após a análise no termo-ótico.

Como se pode observar pela figura anterior, no final do ciclo de análise os filtros não apresentaram cor branca. Apesar da cor do filtro não limitar a análise térmica, pode ter efeitos

significativos na aplicação da análise ótica uma vez que influencia a transmitância do *laser* pela matriz do filtro em análise. Este tipo de interferência no *laser* resulta num comportamento atípico do ciclo de análise, ilustrado pela Figura 14 que não permite uma leitura clara das diferentes frações de carbono (CO e CE) tal como foi apresentado anteriormente na Figura 12.

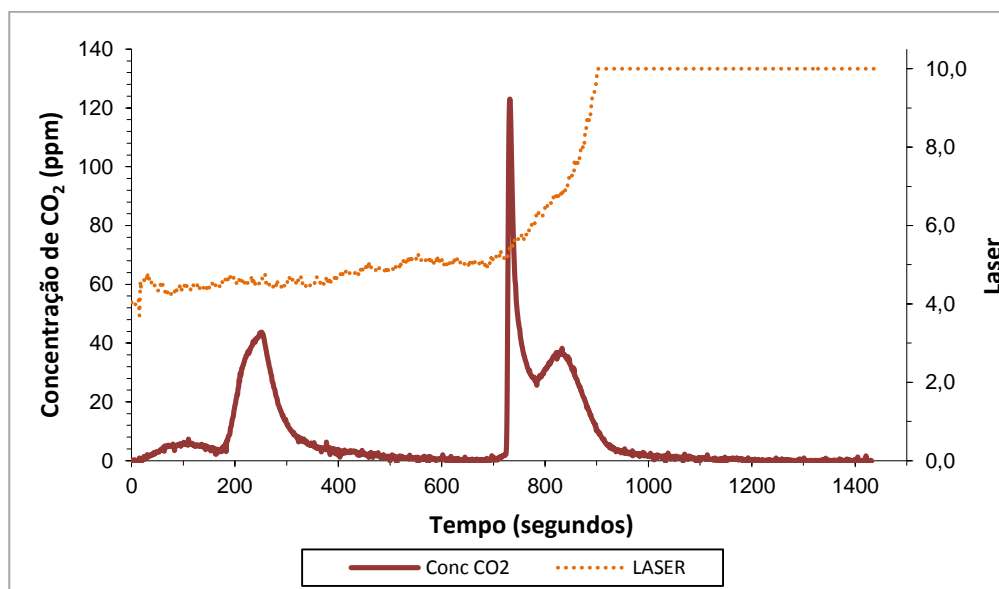


Figura 14 – Exemplo de gráfico com interferências óticas.

Nas análises em que ocorreu esta dificuldade em diferenciar as frações de carbono pelo método utilizado, apenas o valor do carbono total foi contabilizado para o estudo (ver Apêndice B).

Tendo em conta a sensibilidade que o método TOT demonstrou perante as amostras provenientes da plataforma da estação, foi realizada uma análise *boxplot* para identificar possíveis *outliers*. Após a aplicação deste método (Apêndice C), identificaram-se as concentrações (CO/CE) registadas no dia 30 de outubro como *outliers*. Uma vez que a amostra recolhida nesta data produziu dificuldades de leitura no TOT em mais de uma réplica (Apêndice B), assumiu-se que este *outlier* representa um erro de leitura e, por conseguinte, foi excluído da análise de resultados.

## 2.5 Método de cálculo

Como já foi mencionado previamente, os dados relativos às quantificações de PM<sub>2,5</sub> foram obtidos através do método gravimétrico pelo IDAEA-CSIC e facultados à autora deste estudo para a avaliação da qualidade do ar na estação do Bolhão.



### 2.5.1 Concentração de carbono (CO, CE e CT) amostrado

O cálculo da concentração da matéria carbonácea presente nas amostras foi realizado com base nos dados devolvidos pelo sistema termo-ótico utilizado. Após aplicada a metodologia descrita em 2.4, o computador cria um ficheiro de bloco de notas (.txt) com os dados obtidos que foram, posteriormente, copiados para um *template* excel (.xls) preparado para os interpretar por meio de gráficos, mas também apresentando os valores relativos à massa carbonácea (CO, CE e CT) presente nos círculos analisados pelo TOT.

Com vista ao cálculo da concentração do CO, CE e CT foi primeiro necessária a correção da massa de carbono orgânico (e, consequentemente, total) contabilizada no par de círculos sujeitos à análise termo-ótica. Para efetuar essa correção procedeu-se à análise termo-ótica de três réplicas de um filtro branco, a qual permitiu determinar a média da massa de carbono orgânico (e, consequentemente, total) contabilizada em excesso pelo método utilizado.

Na Equação 1 apresenta-se a fórmula utilizada para o cálculo da correção da massa de carbono orgânico e total.

$$m_{Cj}^* = m_{Cj} - \overline{m_{Cj,b}} \quad \text{Equação 1}$$

em que,

$m_{Cj}^*$  – massa de carbono j analisada corrigida ( $\mu\text{g}$ ) (j= Orgânico, Total)

$m_{Cj}$  – massa de carbono j analisada ( $\mu\text{g}$ )

$\overline{m_{Cj,b}}$  – média da massa de carbono j analisada do filtro branco ( $\mu\text{g}$ )

Posto isto, seguiu-se o cálculo da massa do conteúdo carbonáceo presente no filtro amostrado (Equação 2), onde i representa a fração de carbono elementar e das massas de carbono orgânico e total já corrigidas (por exemplo,  $m_{Ci} = [m_{CE}, m_{CO}^*, m_{CT}^*]$ ).

$$m_{Ci,f} = \frac{m_{Ci} \times A_F}{n_c \times A_c} \quad \text{Equação 2}$$

onde,

$m_{Ci,f}$  – massa de carbono i no filtro amostrado ( $\mu\text{g}$ ) (i= Orgânico, Elementar e Total)

$m_{Ci}$  – massa de carbono i analisada ( $\mu\text{g}$ )

$A_F$  – área do filtro amostrada ( $\text{cm}^2$ )

$n_c$  – número de círculos analisados

$A_c$  – área do círculo analisada ( $\text{cm}^2$ )

Tendo presentes os valores obtidos pelos cálculos apresentados anteriormente e o volume de ar amostrado pelo sistema de recolha das partículas, foi possível calcular a concentração de carbono por meio da Equação 3.

$$C_{ci} = \frac{m_{ci,f}}{V}$$

Equação 3

$C_{ci}$  – concentração de carbono i amostrado ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

$V$  – volume amostrado ( $\text{m}^3$ )

O método apresentado nesta secção (2.5.1) foi aplicado para a determinação da concentração carbonácea do meio interior e exterior, igualmente.



### 3 Resultados e discussão

São expostos neste capítulo os resultados obtidos após a aplicação da metodologia descrita no capítulo anterior. Com o intuito de analisar as partículas em suspensão no ar interior do metro do Porto, em particular a sua composição carbonácea, é primeiramente apresentada uma avaliação geral dos resultados obtidos a nível da concentração das partículas e matéria carbonácea. Posteriormente, é apresentado um breve ensaio sobre as concentrações de  $PM_{2,5}$  e componentes carbonosos registadas nos meios interior e exterior seguido pelo estudo da razão CO/CE nos mesmos meios. O capítulo encerra-se com uma discussão mais aprofundada de todos os valores estudados e a relação com os resultados obtidos em outros estudos da mesma natureza.

#### 3.1 Concentrações de $PM_{2,5}$ e componentes carbonosos

A Tabela 2 apresenta um resumo estatístico dos resultados obtidos neste estudo. Antes de se proceder à discussão dos resultados, convém salientar que os valores de CT obtidos na plataforma do metro (interior) não correspondem à soma das componentes carbonosas CO e CE. Esta discrepância justifica-se pelo facto de, em algumas amostras, não ter sido possível diferenciar os conteúdos em CO e CE pelo método termo-ótico, sendo por isso só aceites os valores correspondentes ao carbono total adquiridos por este método (ver Apêndice B).

Tabela 2 – Resumo dos resultados obtidos.

		Plataforma da estação	Exterior	
PM <sub>2,5</sub> [μg/m <sup>3</sup> ]		Média ± desvio padrão	113,6 ± 60,2	34,0 ± 15,6
		Máximo	256,2	56,9
		Mínimo	46,3	15,8
Conteúdo carbonoso [μg/m <sup>3</sup> ]	CO	Média ± desvio padrão	4,1 ± 3,0	6,0 ± 4,6
		Máximo	12,4	12,6
		Mínimo	0,8	0,7
	CE	Média ± desvio padrão	5,5 ± 3,5	7,0 ± 3,9
		Máximo	14,9	12,3
		Mínimo	2,2	1,6
	CT	Média ± desvio padrão	11,2 ± 7,5	13,0 ± 8,4
		Máximo	27,5	24,8
		Mínimo	4,9	2,4

A figura seguinte compara as concentrações de  $PM_{2,5}$  no exterior e interior bem como o seu conteúdo carbonoso total, notando-se uma tendência para o decréscimo das concentrações com o aumento da precipitação (ver Apêndice D).

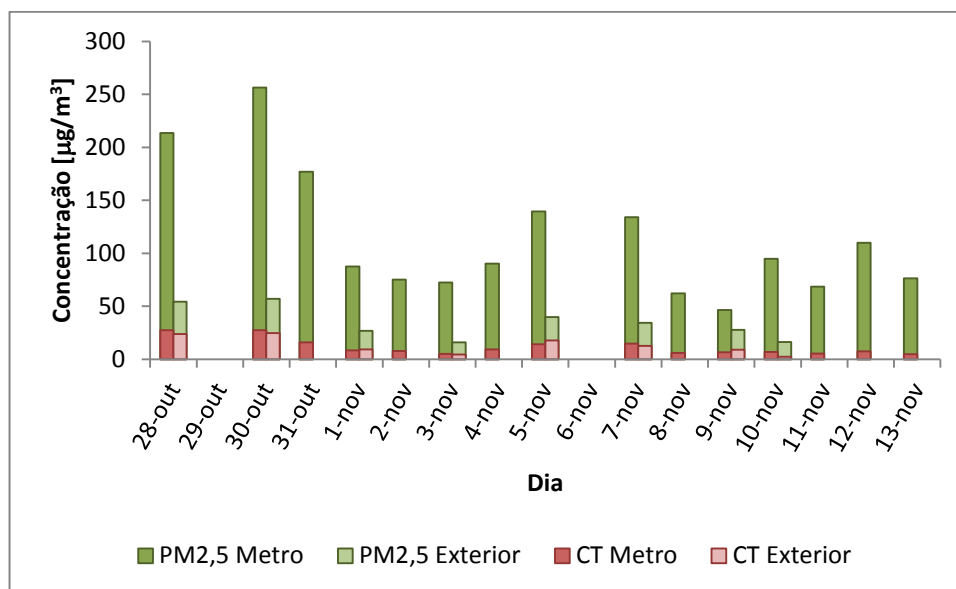


Figura 15 - Concentração de  $PM_{2,5}$  e CT das amostras recolhidas na plataforma da estação e no exterior.

De um modo geral, as concentrações de  $PM_{2,5}$  registadas durante os dias de amostragem foram superiores ao valor limite especificado no Decreto-Lei 102/2010 para salvaguarda da saúde humana e ambiente e ao valor de limiar de proteção da Portaria 353-A/2013 ( $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), excluindo as verificadas no ambiente exterior nos dias 3 e 10 de novembro. Destaca-se ainda o dia 30 de outubro em que a concentração observada na plataforma da estação de metro foi 10 vezes superior ao valor limite.

Nos dias 1 e 8 de novembro (sábados), no ambiente interior, verificou-se um decréscimo acentuado (50 e 54%, respetivamente) da concentração de PM comparativamente aos dias que os precederam. Este comportamento sugere uma diminuição de emissões com origem no meio interior devido à redução do número de carruagens em circulação ao fim de semana.

A partir da comparação das médias das concentrações de  $PM_{2,5}$  entre os dias úteis e fins de semana verificou-se que, em geral, as médias referentes ao sábado e domingo são inferiores às dos restantes dias da semana, como se pode verificar na análise da Figura 16. Dos resultados

obtidos, destacou-se a diferença de concentrações de  $PM_{2,5}$  resultantes da monitorização na plataforma do metro, por ser aquela que apresenta uma maior disparidade entre as médias.

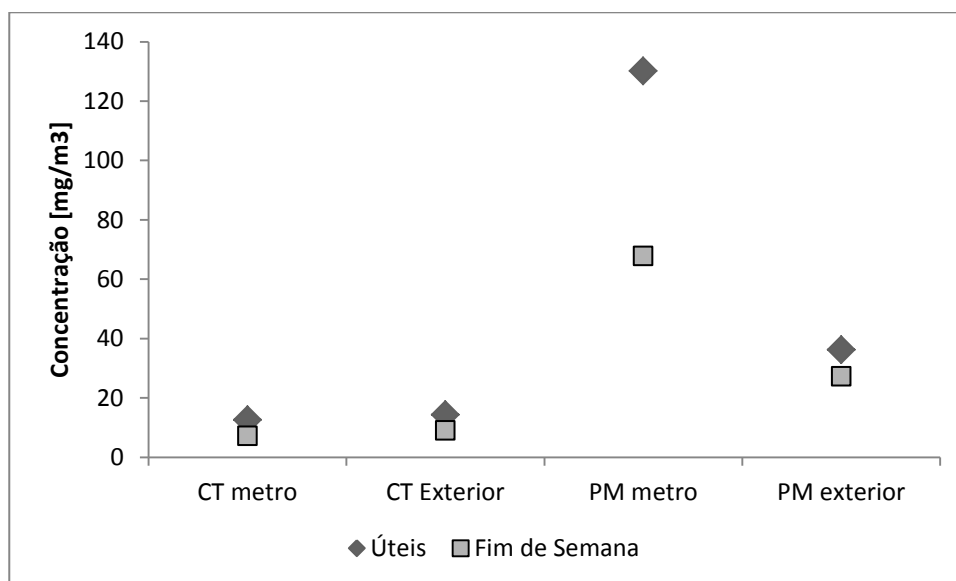


Figura 16 – Comparação das concentrações médias obtidas para os dias úteis e fim de semana.

Na Tabela 3 apresentam-se os valores resultantes da análise estatística de comparação entre grupos (teste t de Student), fim de semana e dias úteis, com intervalo de confiança de 95%.

Tabela 3 – Significância na diferença entre as médias de concentração nos dias úteis e fins de semana.

p-value			
CT metro	CT exterior	$PM_{2,5}$ metro	$PM_{2,5}$ exterior
0,2309	0,4884	0,0742	0,5258

Através da análise estatística, verifica-se que a diferença na média das concentrações estudadas nos dois períodos de tempo não é significativa ( $p > 0,05$ ) em nenhum dos casos.

Da análise dos resultados, verificou-se ainda que a concentração de  $PM_{2,5}$  na plataforma do metro é, aproximadamente, 3 vezes superior à registada no exterior, ou seja a razão entre as concentrações do interior e exterior (I/E), em média, é igual a 3,3 (a variar entre um mínimo de 1,7 e um máximo 4,6). A razão I/E é usada para se identificar a origem das partículas medidas no ambiente interior, sendo que uma razão próxima de 1 indica que as emissões no exterior são a

principal fonte de partículas no interior, seja por infiltração ou ventilação. Por outro lado, uma razão I/E superior a 1 indica que as fontes emissoras de partículas no interior superam a entrada de partículas a partir do exterior (Chen & Zhao, 2011; Holmes *et al.*, 2011).

Posto isto, a relação I/E no caso em estudo sugere que a presença de partículas no interior se deve, maioritariamente, a fontes emissoras nesse meio, sendo que as fontes exteriores quase não contribuíram para a concentração de partículas na plataforma da estação.

No entanto, a relação I/E deve ser usada com alguma prudência. É útil, na medida em que fornece uma impressão geral sobre a relação entre as concentrações de partículas no interior e exterior, mas é necessário ter em conta que condições como o fator de ventilação e/ou infiltração e a taxa de deposição de partículas podem influenciar a razão I/E (Chen & Zhao, 2011). Isto é, por exemplo, se não existirem fontes emissoras de partículas no interior, o rácio I/E terá tendência a aumentar com o aumento da taxa de troca de ar (facultado por um aumento de ventilação e/ou infiltração); por outro lado, se a taxa de emissões no interior for elevada e a exterior baixa, o rácio terá tendência a diminuir com o aumento da taxa de troca do ar. Torna-se, assim, aconselhável estudar outros fatores como explorar melhor a relação entre as partículas provenientes entre os dois meios e a sua composição.

Ao longo dos dias em estudo, a concentração de partículas recolhidas nos dois meios apresentou uma correlação positiva ( $R=0,934$ ) e significativa ( $p<0,05$ ), o que reforça a premissa de que o ar exterior influencia o meio interno.

De um modo geral, como é possível observar na Tabela 2 e Figura 15, a concentração de CT apenas representa cerca de 10% de  $PM_{2,5}$  total na plataforma da estação, enquanto que no exterior constitui aproximadamente 40%. Analisando a correlação entre as concentrações de CT no interior e no exterior (Tabela 4) verifica-se que esta é positiva ( $R=0,948$ ) e significativa ( $p\text{-value}=0,000338 < 0,05$ ) e apresenta uma razão próxima de 1 ( $1,2 \pm 0,7$ ). Os dados obtidos sugerem que o material carbonáceo presente na plataforma do metro tem origem no exterior.

Tabela 4 - Correlações entre as concentrações no interior e no exterior para CT, CO e CE.

CT		CO		CE	
R	p-value	R	p-value	R	p-value
0,948	0,000338	0,983	0,000422	0,970	0,001326

Ambas as frações do carbono total apresentam correlações positivas e significativas entre o meio interior e exterior (Tabela 4). Esta relação estatística aponta para a possível influência que as fontes de combustão exteriores produzem no interior. A partir da observação dos valores da Tabela 2, verifica-se que as concentrações médias entre CO interior ( $4,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e exterior ( $6,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) apresentam uma razão de 0,7 e que por sua vez as concentrações médias de CE interior ( $5,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e exterior ( $7,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) possuem uma razão igual a 0,8. Estes resultados sugerem que tanto o CO como CE presentes na plataforma do metro tiveram origem no ar exterior, apontando para a uma fraca contribuição de fontes emissoras de compostos carbonosos no interior do sistema do metro durante os dias de amostragem.

### 3.2 Rácios CO/CE

Na Figura 17 encontram-se os rácios CO/CE analisados pelos dois TOT (o desenvolvido pelo DAO e o OC-EC Sunset) provenientes das amostras da plataforma do metro e do exterior. Na mesma figura apresenta-se também a reta correspondente ao valor de CO/CE reportado na literatura em ambientes dominados por emissões de veículos automóveis.

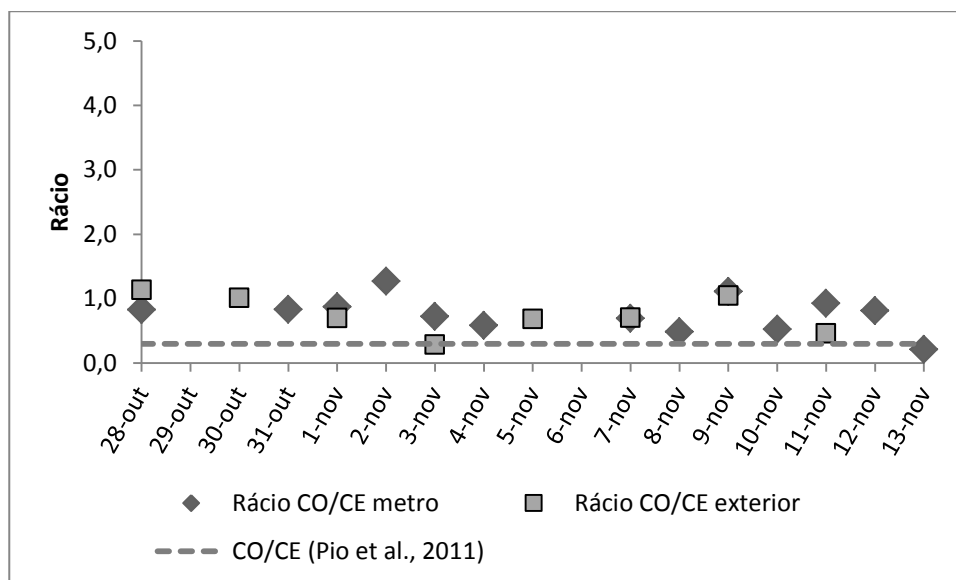


Figura 17 – Rácios CO/CE das amostras da plataforma da estação e do exterior.

Para determinar o contributo do  $\text{CO}_{\text{secundário}}$  para o CT presente na atmosfera é frequentemente determinado o rácio CO/CE. Na Figura 17 apresentam-se as razões obtidas, bem como o valor do



rácio CO/CE reportado por Pio *et al.* (2011) para emissões frescas de veículos automóveis (0,3). Segundo o pressuposto do método dos rácios CO/CE mínimos (descrito em 1.2.1), os valores superiores aos mínimos referidos pela literatura sugerem a presença de aerossol orgânico secundário. Assim, a partir da observação da Figura 17 identifica-se a presença de CO<sub>secundário</sub> em todos os dias de amostragem, excluindo 3 de novembro no ambiente exterior.

De um modo geral, os rácios CO/CE obtidos, por serem inferiores a 1, sugerem a predominância de emissões de veículos a *diesel*, que se destacam por emitirem maiores quantidades de CE comparativamente aos que operam a gasolina (Pio *et al.*, 2011).

### 3.3 Outros estudos

As condições e métodos de monitorização usados noutros estudos sobre partículas em suspensão em sistemas de metro são muito diversos, pelo que a comparação de resultados nem sempre é fácil. Da análise da Tabela 5 verifica-se que a concentração média obtida na estação do Bolhão se situa claramente dentro do intervalo de resultados obtidos anteriormente noutros sistemas de metropolitano. Tal como referido anteriormente, no metro do Porto, a concentração de partículas no interior é cerca de 3 vezes superior à registada no exterior. Esta tendência para a ocorrência de uma razão interior/exterior superior a 1 é comum ao que se observou noutros estudos. Curiosamente, a razão entre concentrações observada no Porto é muito semelhante à encontrada nas cidades de Helsínquia, Los Angeles e Shangai.

No que respeita ao conteúdo carbonoso, a informação disponível na literatura é manifestamente mais escassa do que a relativa às concentrações de PM<sub>2,5</sub>. Ainda assim, é possível verificar, que no Porto, as concentrações de matéria carbonácea são da mesma ordem de grandeza do que as medidas em Helsínquia, mas mais baixas do que as medidas em Nova Iorque. Por outro lado, ao contrário dos resultados apresentados na literatura, o presente estudo apresentou, em média, uma concentração de CE superior à concentração de CO.

Apesar da diferença percentual, as concentrações de CT analisadas nos dois ambientes em estudo foram próximas, sugerindo, como já foi discutido no sub-tópico anterior, que o ar exterior possa representar a principal fonte de carbono particulado na plataforma de metro. Esta conclusão vai de encontro ao estudado por Aarnio *et al.* (2005), em Helsínquia, e Mugica-Álvarez *et al.* (2012), na Cidade do México, que, após observarem concentrações de CE, CO e CN semelhantes no ambiente interior e exterior, apontaram para as fontes exteriores, nomeadamente o tráfego

automóvel, como as responsáveis pela presença desta matéria carbonácea nas partículas do ar interior.

Tabela 5 – Comparação entre as concentrações médias de PM<sub>2,5</sub> de diferentes sistemas de metropolitano com plataformas em profundidade (Adaptado de: Cartenì *et al.*, 2015; Nieuwenhuijsen *et al.*, 2007)

Cidade (ano de estudo)	Concentração média de PM <sub>2,5</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]		Plataforma da estação [µg/m <sup>3</sup> ]		Referência
	Plataforma da estação	Exterior	CO	CE	
Porto (2014)	114	35	4,1	5,5	Este estudo
Barcelona (2011)	125	-			Querol <i>et al.</i> , 2012
Cidade do México (2003)	61	-	22,6	6,7	Gomez-Perales, 2005
Frankfurt (2013)	59	-			Gerber <i>et al.</i> , 2014
Helsínquia (2004)	50	17	7,4	4,0	Aarnio <i>et al.</i> , 2005
Londres (2003)	350	-			Seaton <i>et al.</i> , 2005
Los Angeles (2010)	57	20			Kam <i>et al.</i> , 2011
Nova Iorque (2014)	106	-	76,3	11,4	Vilcassim, 2014
Paris (2006)	93	-			Raut <i>et al.</i> , 2009
Seoul (2004)	129	102			Kim <i>et al.</i> , 2008
Shanghai (2013)	352	116			Bao <i>et al.</i> , 2014
Estocolmo (2000)	258	23			Johansson and Johansson, 2003
Taipei (2007)	44	36			Cheng <i>et al.</i> , 2008

Tem-se então que os 10% de conteúdo carbonoso nas partículas da plataforma do metro tiveram origem no ar exterior. No entanto, a disparidade de concentrações de PM<sub>2,5</sub> registadas nos dois ambientes, sendo as do interior 3 vezes superiores às do exterior, sugere a presença de fontes emissoras no ambiente interior.

Tal como foi referido anteriormente (no tópico 1.3.1), foram várias as fontes emissoras de partículas identificadas pelos diferentes estudos conduzidos em as estações de metro subterrâneas (Aarnio *et al.*, 2005; Martins *et al.*, 2015; Mugica-Álvarez *et al.*, 2012; Nieuwenhuijsen *et al.*, 2007; Vilcassim *et al.*, 2014, *etc.*). Entre essas fontes, destacam-se os processos de erosão mecânica do carril/rodas, dos travões e das catenárias (isto é, sistemas de tração e travagem). Os diferentes estudos apontam para percentagens entre 40 a 80% de Fe em partículas (Martins *et al.*, 2015; Mugica-Álvarez *et al.*, 2012). A forma angular das partículas que continham Fe indica que estas foram geradas pelo desgaste mecânico dos sistemas de tração e travagem. Estes processos de desgaste e fricção produzem, inicialmente, partículas de ferro que

reagem com o oxigénio presente no ar, resultando na formação de óxidos de ferro ( $\text{FeO}_x$ ) (Kim *et al.*, 2010), sendo o mais comum a hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Martins *et al.*, 2015).

De entre os componentes identificados nas partículas, para além do carbono e do Fe, destacam-se metais como o Cu, Ba, Cr, Si, Mn e Zn, partículas provenientes do solo (exterior) e aerossóis secundários (Aarnio *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2010; Martins *et al.*, 2015; Mugica-Álvarez *et al.*, 2012).

Tendo em conta os estudos já realizados em diferentes ambientes de metro, tem-se que o aerossol que o caracteriza é uma mistura complexa de diversos constituintes onde se destacam, por apresentarem maiores concentrações, o ferro, matéria carbonácea, material proveniente do solo e partículas secundárias, como nitratos e sulfatos (Kim *et al.*, 2010; Martins *et al.*, 2015; Nieuwenhuijsen *et al.*, 2007; Querol *et al.*, 2012).

## 4 Conclusão

A presente dissertação teve como objetivo a caracterização de partículas  $PM_{2,5}$  recolhidas em simultâneo num ambiente interior, a plataforma de uma estação de metro do Porto, e num ambiente exterior e a relação entre ambas. Foi também quantificado o conteúdo em carbono (CO e CE) nessas partículas de modo a explorar possíveis fontes emissoras.

Este estudo surgiu da necessidade de preencher lacunas sobre a qualidade do ar interior no sistema de metro do Porto, sendo o primeiro desenvolvido neste contexto. As amostragens decorreram entre os meses de outubro e novembro de 2014, por períodos de 19 horas, tendo sido recolhidas 8 amostras no exterior e 13 no interior.

De um modo geral, as concentrações resultantes da monitorização de  $PM_{2,5}$  na plataforma do metro do Porto foram 3 vezes superiores às recolhidas no exterior ( $113,6 \pm 60,2$  e  $34,0 \pm 15,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respetivamente). O conteúdo carbonoso proveniente dos dois ambientes foi semelhante,  $11,2 \pm 7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  na plataforma e  $13,0 \pm 8,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  no exterior. Assim, e tendo como referência outros estudos desenvolvidos noutras plataformas subterrâneas de metro, os resultados sugerem que as fontes de combustão no interior são diminutas, sendo provavelmente o tráfego automóvel exterior a principal fonte de matéria carbonácea no interior.

Foram também analisadas as frações de CO e CE, tendo sido excluída apenas uma amostra devido a limitações de deteção das diferentes frações pelo método termo-ótico. Os resultados obtidos para o CO foram de  $5,5 \pm 3,5$  e  $7,0 \pm 3,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e para o CE de  $11,2 \pm 7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $13,0 \pm 8,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para o interior e exterior, respetivamente. Os rácios CO/CE superiores a 0,3 sugeriram a presença de fontes não frescas, isto é,  $CO_{\text{secundário}}$  nas amostras recolhidas. Por se apresentar inferior a 1, a razão CO/CE indica uma predominância de veículos a *diesel* no tráfego automóvel da cidade.

O CT representa apenas 10% da massa das partículas no interior, pelo que os restantes constituintes de  $PM_{2,5}$  permanecem por estudar. O aspeto visual dos filtros amostrados após a volatilização da matéria carbonácea sugeria a forte presença de ferro nas partículas recolhidas na plataforma do metro. Esta observação vai ao encontro dos resultados obtidos noutros estudos, nomeadamente por referirem que as fontes emissoras de metais (em especial o Fe) nos sistemas de metro, como os processos de erosão mecânica resultantes dos sistemas de tração e travagem, são responsáveis por 40 a 80% da massa de  $PM_{2,5}$ . Assim, seria interessante realizar esta análise em estudos futuros no metro do Porto.

Para concluir, e indo ao encontro dos objetivos deste estudo, verificou-se que as concentrações de  $PM_{2,5}$  na plataforma do metro do Porto estudada foram até 10 vezes superiores às estabelecidas como valor limite para a salvaguarda da saúde humana pelo Decreto-lei nº 102/2010. Quanto ao conteúdo em carbono, verificou-se que este se encontrava presente no ambiente interior devido à influência de fontes exteriores, como o tráfego automóvel.

Assim sendo, durante o tempo de viagem os utentes estão expostos a concentrações elevadas de  $PM_{2,5}$  que poderão vir a relevar-se prejudiciais para a sua saúde. A monitorização mais atenta dos sistemas de ventilação e a instalação de portas na plataforma podem vir a ser duas medidas a adotar para a redução de matéria particulada neste sistema de transporte subterrâneo.

De modo a aprofundar o conhecimento sobre esta temática, no futuro, seria interessante desenvolver um estudo, em diferentes períodos sazonais (verão e inverno, por exemplo), de monitorização e comparação de diferentes plataformas do sistema do metro do Porto, de modo a avaliar melhor o efeito que fatores como a profundidade, afluência de passageiros, frequência de passagem de metros, localização das estações e composição do ar exterior têm sobre a qualidade do ar no metro.

## 5 Referências Bibliográficas

- Aarnio, P., Yli-Tuomi, T., Kousa, A., Mäkelä, T., Hirsikko, A., Hämeri, K., Räisänen, M., Hillamo, R., Koskentalo, T. & Jantunen, M., 2005. The concentrations and composition of and exposure to fine particles (PM<sub>2.5</sub>) in the Helsinki subway system. *Atmospheric Environment*, 39(28), pp.5059–5066.
- Adams, H., Nieuwenhuijsen, M., Colville, R., McMullen, M.A. & Khandelwal, P., 2001. Fine particle (PM<sub>2.5</sub>) personal exposure levels in transport microenvironments, London, UK. *Science of The Total Environment*, 279(1-3), pp.29–44.
- Almeida, E.M. de A., 2009. *Aerossol carbonoso: contribuição para a sua caracterização*. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Universidade de Aveiro.
- Almeida, M., 2008. *Desenvolvimento de um método automático de análise de carbono negro e carbono orgânico em aerossóis*. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Universidade de Aveiro.
- Alves, C., 2005. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova*, 28(5), pp.859–870.
- Alves, C., 2001. *Origem e composição da matéria orgânica presente nos aerossóis atmosféricos*. Dissertação de Doutoramento em Ciências Aplicadas ao Ambiente. Universidade de Aveiro.
- Bae, M.-S., Hong, C.-S., Kim, Y.J., Han, J.-S., Moon, K.-J., Kondo, Y., Komazaki, Y. & Miyazaki, Y., 2007. Intercomparison of two different thermal-optical elemental carbons and optical black carbon during ABC-EAREX2005. *Atmospheric Environment*, 41(13), pp.2791–2803.
- Cao, J.J., Lee, S.C., Chow, J.C., Cheng, Y., Ho, K.F., Fung, K., Liu, S.X. & Watson, J.G., 2005. Indoor/outdoor relationships for PM<sub>2.5</sub> and associated carbonaceous pollutants at residential homes in Hong Kong - Case study. *Indoor Air*, 15(3), pp.197–204.
- Cartenì, A., Cascetta, F. & Campana, S., 2015. Underground and ground-level particulate matter concentrations in an Italian metro system. *Atmospheric Environment*, 101, pp.328–337.
- Carvalho, A., Pio, C., Santos, C. & Alves, C., 2006. Particulate carbon in the atmosphere of a Finnish forest and a German anthropogenically influenced grassland. *Atmospheric Research*, 80(2-3), pp.133–150.
- Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M. & Smith, D.J.T., 1999. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, 33(17), pp.2771–2781.
- Castro, L.M.M.N. de, 1997. *Composição e origem dos poluentes particulados numa atmosfera costeira*. Dissertação de Doutoramento em Ciências Aplicadas ao Ambiente. Universidade de Aveiro.

- Cerqueira, M., Pio, C., Afonso, J. & Santos, C., 2004. Níveis de carbono particulado na precipitação: observações efectuadas em Aveiro durante o ano de 2003. *Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente*, (1), pp.1–8.
- Chan, C.C., Spengler, J.D., Ozkaynak, H. & Lefkopoulou, M., 1991. Commuter exposures to VOCs in Boston, Massachusetts. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 41(12), pp.1594–600.
- Chen, C. & Zhao, B., 2011. Review of relationship between indoor and outdoor particles: I/O ratio, infiltration factor and penetration factor. *Atmospheric Environment*, 45(2), pp.275–288.
- Chen, L.-W.A., Chow, J.C., Watson, J.G., Moosmüller, H. & Arnott, W.P., 2004. Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: Implications for thermal/optical analysis. *Journal of Aerosol Science*, 35(6), pp.765–780.
- Chu, S.-H., 2005. Stable estimate of primary OC/EC ratios in the EC tracer method. *Atmospheric Environment*, 39(8), pp.1383–1392.
- Colbeck, I. & Nasir, Z.A., 2010. *Human Exposure to Pollutants via Dermal Absorption and Inhalation*, Springer Science + Business Media.
- DRI, 2012. *Thermal/Optical Carbon Analysis (TOR/TOT) of Aerosol Filter Samples - Method IMPROVE\_A*, Reno, NV, EUA.
- Duarte, M.A.C., 2011. *Emissões de compostos carbonosos pela queima doméstica de biomassa*. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Universidade de Aveiro.
- Duarte, R.M.B.O., Santos, E.B.H., Pio, C.A. & Duarte, A.C., 2007. Comparison of structural features of water-soluble organic matter from atmospheric aerosols with those of aquatic humic substances. *Atmospheric Environment*, 41(37), pp.8100–8113.
- EPA, 1991. Indoor Air Facts No. 4 - Sick Building Syndrome. *Versicherungsmedizin*, 48(5), pp.170–174.
- Guerreiro, C.B.B., Foltescu, V. & de Leeuw, F., 2014. Air quality status and trends in Europe. *Atmospheric Environment*, 98, pp.376–384.
- Harrison, R.M. & Yin, J., 2000. Particulate matter in the atmosphere: Which particle properties are important for its effects on health? *Science of the Total Environment*, 249(1-3), pp.85–101.
- Harrison, R.M. & Yin, J., 2008. Sources and processes affecting carbonaceous aerosol in central England. *Atmospheric Environment*, 42(7), pp.1413–1423.
- He, C., Morawska, L., Hitchins, J. & Gilbert, D., 2004. Contribution from indoor sources to particle number and mass concentrations in residential houses. *Atmospheric Environment*, 38(21), pp.3405–3415.
- Holmes, H. a., Paradyjak, E.R., Speckart, S.O. & Alexander, D., 2011. Comparison of indoor/outdoor

- carbon content and time resolved PM concentrations for gas and biomass cooking fuels in Nogales, Sonora, Mexico. *Atmospheric Environment*, 45(40), pp.7600–7611.
- Janssen, N., Hurk, N. van den, Hoek, G., Zee, S. van der, Zuurbier, M. & Cassee, F., 2013. Exposure to PM<sub>2.5</sub>, Black Carbon and ultrafine particles in above- and underground public transport. Em *Environment and Health—Bridging South, North, East and West*.
- Johansson, C. & Johansson, P.-Å., 2003. Particulate matter in the underground of Stockholm. *Atmospheric Environment*, 37(1), pp.3–9.
- Jones, A.P., 1999. Indoor air quality and health. *Atmospheric Environment*, 33(28), pp.4535–4564.
- Kim, B.W., Jung, H.J., Song, Y.C., Lee, M.J., Kim, H., Kim, J.C., Sohn, J. & Ro, C.U., 2010. Characterization of summertime aerosol particles collected at subway stations in seoul, korea using low-Z particle electron probe X-ray microanalysis. *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 4(2), pp.97–105.
- Kim, H. & Ro, C.U., 2010. Characterization of individual atmospheric aerosols using quantitative energy dispersive-electron probe X-ray microanalysis: A review. *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 4(3), pp.115–140.
- Kim, M., Sankararao, B., Kang, O., Kim, J. & Yoo, C., 2012. Monitoring and prediction of indoor air quality (IAQ) in subway or metro systems using season dependent models. *Energy and Buildings*, 46, pp.48–55.
- de la Campa, A.M.S., Pio, C., de la Rosa, J.D., Querol, X., Alastuey, A. & González-Castanedo, Y., 2009. Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain). *Environmental research*, 109(6), pp.671–81.
- Li, N., Wang, M., Bramble, L.A., Schmitz, D.A., Schauer, J.J., Sioutas, C., Harkema, J.R. & Nel, A.E., 2009. The Adjuvant Effect of Ambient Particulate Matter Is Closely Reflected by the Particulate Oxidant Potential. *Environ Health Perspect*, 117(7).
- Martins, V., Moreno, T., Minguillón, M.C., van Drooge, B.L., Reche, C., Amato, F., de Miguel, E., Capdevila, M., Centelles, S. & Querol, X., 2015. Origin of inorganic and organic components of PM<sub>2.5</sub> in subway stations of Barcelona, Spain. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*.
- Martins, V.I.F., 2012. *Emissões de carbono particulado durante a queima doméstica de biomassa*. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Universidade de Aveiro.
- Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, 2010. Decreto-Lei n.º 102/2010. *Diário da República*, pp.4177–4205.
- Moreno, T., Pérez, N., Reche, C., Martins, V., de Miguel, E., Capdevila, M., Centelles, S., Minguillón, M.C., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X. & Gibbons, W., 2014. Subway platform air quality: Assessing the influences of tunnel ventilation, train piston effect and station design. *Atmospheric Environment*, 92, pp.461–468.



- Mugica-Álvarez, V., Figueroa-Lara, J., Romero-Romo, M., Sepúlveda-Sánchez, J. & López-Moreno, T., 2012. Concentrations and properties of airborne particles in the Mexico City subway system. *Atmospheric Environment*, 49, pp.284–293.
- Nieuwenhuijsen, M.J., Gómez-Perales, J.E. & Colvile, R.N., 2007. Levels of particulate air pollution, its elemental composition, determinants and health effects in metro systems. *Atmospheric Environment*, 41(37), pp.7995–8006.
- Organização Mundial de Saúde, 2014. Burden of disease from Ambient Air Pollution for 2012. (Lmi), pp.2012–2014.
- Organização Mundial de Saúde & Nações Unidas, 2015. Portugal: WHO statistical profile - Country statistics and global health estimates [online].
- Park, D.U. & Ha, K.C., 2008. Characteristics of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, CO<sub>2</sub> and CO monitored in interiors and platforms of subway train in Seoul, Korea. *Environment International*, 34(5), pp.629–634.
- Park, H., YouLin, J., Lim, S.B., Woo, J.-H., Kim, S., Sunwoo, Y. & Piao, M., 2009. Design issues of integrated subway air quality management system base on particulate matter measurements. Em *Proceedings of the 2nd International Conference on Interaction Sciences Information Technology, Culture and Human - ICIS '09*. New York, New York, USA: ACM Press, pp. 830–834.
- Pfeifer, G.D., Harrison, R.M. & Lynam, D.R., 1999. Personal exposures to airborne metals in London taxi drivers and office workers in 1995 and 1996. *Science of The Total Environment*, 235(1-3), pp.253–260.
- Pinho, I.C.C., 2011. *Carbono orgânico e elementar em partículas em suspensão em habitações*. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Universidade de Aveiro.
- Pio, C., Castro, L.M. & Ramos, M.O., 1994. Differentiated determination of organic and elemental Carbon in atmospheric aerosol particles by a thermal-optical method. Em *Proceedings of the Sixth European Symposium on Physical-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants, Report EUR 15609/2 EN*. pp. 706–711.
- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R.M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., Sanchez de la Campa, A., Artíñano, B. & Matos, M., 2011. OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment*, 45(34), pp.6121–6132.
- Pope, C.A., Burnett, R.T., Thurston, G.D., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D. & Godleski, J.J., 2004. Cardiovascular Mortality and Long-Term Exposure to Particulate Air Pollution: Epidemiological Evidence of General Pathophysiological Pathways of Disease. *Circulation*, 109(1), pp.71–77.
- Pöschl, U., 2005. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie - International Edition*, 44(46), pp.7520–7540.

- Querol, X., Moreno, T., Karanasiou, A., Reche, C., Alastuey, A., Viana, M., Font, O., Gil, J., de Miguel, E. & Capdevila, M., 2012. Variability of levels and composition of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in the Barcelona metro system. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(11), pp.5055–5076.
- Ramanathan, V. & Carmichael, G., 2008. Global and regional climate changes due to black carbon. *Nature Geoscience*, 1(4), pp.221–227.
- Raut, J.-C., Chazette, P. & Fortain, A., 2009. Link between aerosol optical, microphysical and chemical measurements in an underground railway station in Paris. *Atmospheric Environment*, 43(4), pp.860–868.
- Salthammer, T., 2011. Critical evaluation of approaches in setting indoor air quality guidelines and reference values. *Chemosphere*, 82(11), pp.1507–1517.
- Seaton, A., Cherrie, J., Dennekamp, M., Donaldson, K., Hurley, J.F. & Tran, C.L., 2005. The London Underground: dust and hazards to health. *Occupational and environmental medicine*, 62(6), pp.355–62.
- Seinfeld, J.H. & Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, New York, USA: John Wiley & Sons, inc.
- Solomon, P.A., Norris, G., Landis, M. & Tolocka, M., 2001. Chemical analysis methods for atmospheric aerosol components. Em P. Baron & K. Willeke, eds. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. New York: Wiley & Sons, Inc, pp. 261–293.
- Vilcassim, M.J.R., Thurston, G.D., Peltier, R.E. & Gordon, T., 2014. Black Carbon and Particulate Matter (PM 2.5 ) Concentrations in New York City's Subway Stations. *Environmental Science & Technology*, 48(24), pp.14738–14745.
- Zhang, H. & Wang, Z., 2011. Advances in the Study of Black Carbon Effects on Climate. *Advances in Climate Change Research*, 2(1), pp.23–30.



## Apêndice A

Não foram registadas diferenças significativas em nenhuma das calibrações efetuadas ao sistema em estudo, pelo que não foram realizados ajustes ao mesmo.

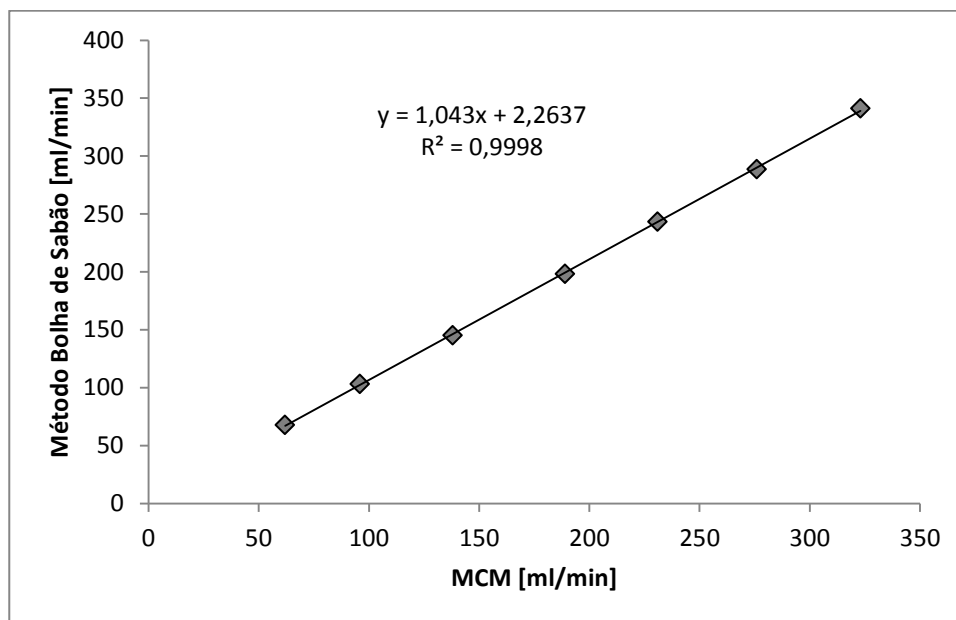


Figura 18 – Reta de calibração do caudal.

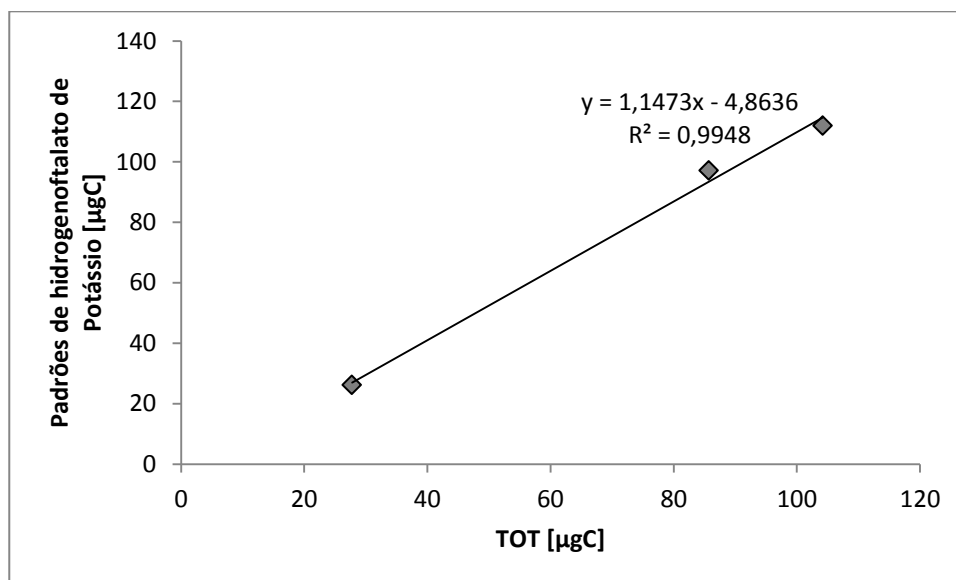


Figura 19 – Reta de calibração da quantificação de carbono.



## Apêndice B

Dia de amostragem	Réplica	Concentração de Carbono [µg/m³]			Observações
		OC	EC	TC	
28-10-2014	1	13,09	14,66	27,76	
	2	11,66	15,17	26,83	
30-10-2014	1	-	-	27,45	laser instável não possibilitou a obtenção de mais resultados
	2	-	-	27,91	laser instável não possibilitou a obtenção de mais resultados
	3	22,34	4,69	27,03	
31-10-2014	1	7,60	9,24	16,84	
	2	6,85	8,07	14,91	
01-11-2014	1	-	-	7,46	laser instável não possibilitou a obtenção de mais resultados
	2	3,97	4,21	8,19	
	3	4,36	5,31	9,67	
02-11-2014	1	4,79	3,56	8,35	
	2	3,92	3,28	7,20	
03-11-2014	1	-	-	5,92	laser instável não possibilitou a obtenção de mais resultados
	2	1,88	2,72	4,60	
	3	2,13	2,83	4,96	
04-11-2014	1	3,36	5,00	8,36	
	2	3,74	5,84	9,59	
	3	3,16	6,76	9,92	
05-11-2014	1	-	-	13,72	laser instável não possibilitou a obtenção de mais resultados
	2	-	-	14,44	laser instável não possibilitou a obtenção de mais resultados
06-11-2014	1	-	-	-	dificuldades com o equipamento não permitiram a recolha de amostras
	2	-	-	-	
07-11-2014	1	-	-	15,28	laser instável não possibilitou a obtenção de mais resultados
	2	5,85	8,42	14,27	
08-11-2014	1	2,02	4,15	6,17	
	2	-	-	5,78	laser instável não possibilitou a obtenção de mais resultados
09-11-2014	1	3,69	3,10	6,79	
	2	3,31	3,19	6,50	
10-11-2014	1	2,29	4,69	6,98	
	2	2,48	4,38	6,87	

Dia de amostragem	Réplica	Concentração de Carbono [µg/m³]			Observações
		OC	EC	TC	
11-11-2014	1	-	-	<b>8,02</b>	<i>laser</i> instável não possibilitou a obtenção de mais resultados
	2	-	-	<b>3,70</b>	<i>laser</i> instável não possibilitou a obtenção de mais resultados
	3	<b>2,06</b>	<b>2,22</b>	<b>4,28</b>	
12-11-2014	1	<b>3,14</b>	<b>3,60</b>	<b>6,75</b>	
	2	<b>3,47</b>	<b>4,54</b>	<b>8,01</b>	
13-11-2014	1	<b>0,84</b>	<b>4,05</b>	<b>4,88</b>	
	2	<b>0,85</b>	<b>3,98</b>	<b>4,83</b>	

## Apêndice C

Devido às dificuldades demonstradas na quantificação de CO e CE e evidenciadas no Apêndice B foi feita uma análise estatística em *boxplot* como via para identificar possíveis pontos *outliers*. A existência de um *outlier* tanto pode indicar dados incorretos como dados válidos que requerem especial atenção, isto é, pontos de interesse.

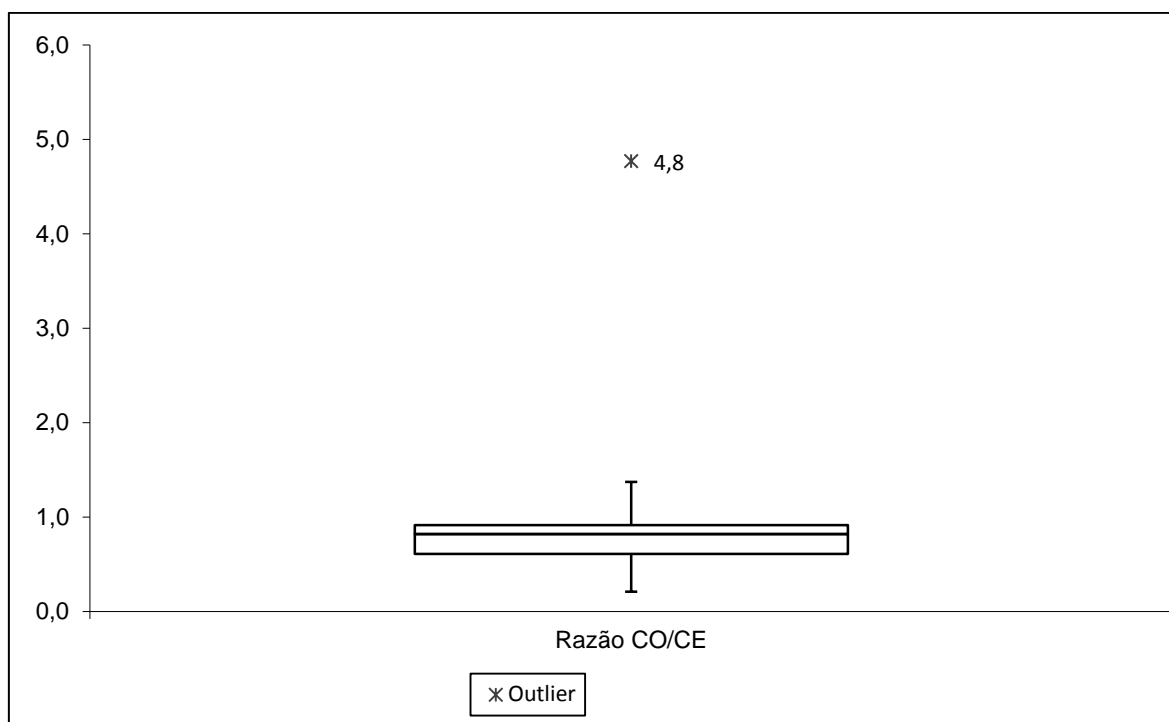


Figura 20 – Boxplot da razão CO/CE





### Apêndice D

Ao longo dos dias de amostragem (28 de outubro - 13 de novembro) ocorreu uma ligeira vaga de calor fazendo com que as condições meteorológicas observadas fossem atípicas para a altura do ano em que ocorreram. Na Figura 21 apresentam-se as temperaturas registadas durante o período de amostragem bem como a pluviosidade.

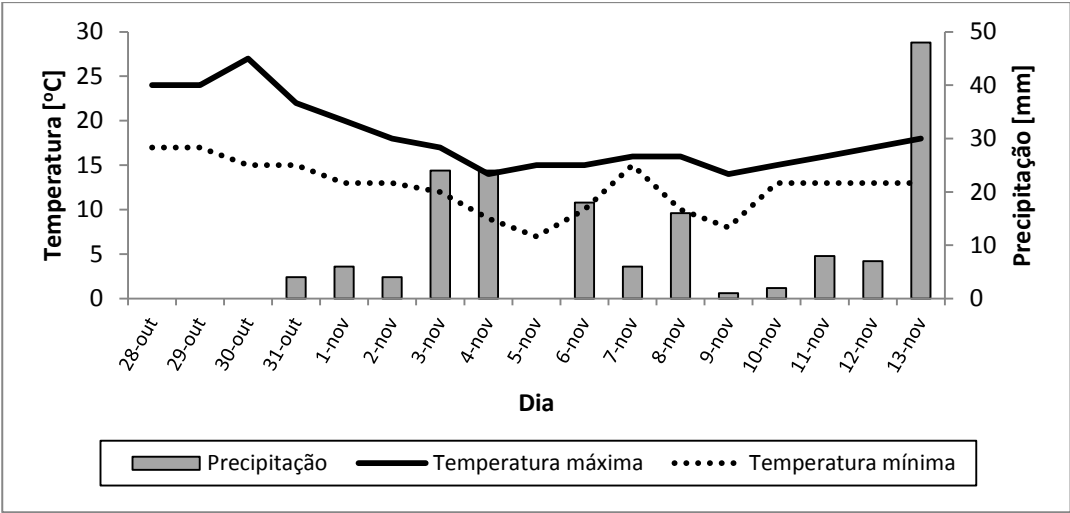


Figura 21 - Comportamento da temperatura e precipitação durante os dias de amostragem.

Segundo as condições observadas, seria expectável que nos primeiros dias (28 a 30 outubro) se registassem maiores concentrações de  $PM_{2,5}$  no exterior uma vez que se trataram dos dias com temperaturas mais elevadas e sem precipitação, favorecendo, por isso, a ressuspensão ou transporte atmosférico de partículas. Por outro lado, a precipitação registada nos dias 3, 4 e 13 de novembro provavelmente apontará para concentrações menores devido a fenómenos de deposição húmida de partículas provocados pelas gotas de chuva. Na Tabela 6 são estudadas as concentrações registadas no exterior.

Tabela 6 - Concentrações de  $PM_{2,5}$  registadas nos dias de amostragem para o ar exterior.

Dia	outubro		novembro					
	28	30	1	3	5	7	9	11
Concentração $PM_{2,5}$ [ $\mu g/m^3$ ] exterior	54,4	56,9	26,7	15,8	39,7	34,4	27,9	16,3

Tal como era esperado, verifica-se a influência das condições meteorológicas na concentração das partículas no exterior ao longo das amostragens.